



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Химико-
технологический
институт

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом УрФУ
для студентов, обучающихся по программам
бакалавриата и магистратуры по направлениям подготовки
18.03.01, 18.04.01 «Химическая технология», 04.04.01 «Химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2017

УДК 543.545(075.8)

ББК 24.57я73-1

Э455

Авторы:

А. Н. Козицина, А. В. Иванова, Ю. А. Глазырина, Е. Л. Герасимова,
Т. С. Свалова, Н. Н. Малышева, А. В. Охохонин

Под общей редакцией

доктора химических наук, профессора А. И. Матерна

Рецензенты:

кафедра физики и химии

Уральского государственного экономического университета
(заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор Н. Ю. Стожко);

Е. П. Антонова, кандидат химических наук,
научный сотрудник лаборатории твердооксидных топливных элементов
Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Э455 Электрохимические методы анализа : учеб. пособие /
[А. Н. Козицина, А. В. Иванова, Ю. А. Глазырина, Е. Л. Герасимова,
Т. С. Свалова, Н. Н. Малышева, А. В. Охохонин ; под общ. ред.
А. И. Матерна] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал.
федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 128 с.

ISBN 978-5-7996-2148-3

В учебном пособии излагаются теоретические основы электрохимических методов анализа, таких как потенциометрия, кулонометрия, вольт-амперометрия, хроноамперометрия и хронопотенциометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия.

Для студентов бакалавриата и магистратуры, изучающих аналитическую химию, физико-химические методы анализа.

УДК 543.545(075.8)

ББК 24.57я73-1

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ	6
Зависимость величины электродного потенциала от концентрации потенциалобразующих ионов	13
Классификация электродов.....	15
Металлические электроды, или электроды первого рода.....	15
Электроды второго рода.....	16
Редокс-электроды, окислительно-восстановительные электроды.....	17
Электроды в электрохимии	19
Электроды с различной геометрией	33
Химически модифицированные электроды.....	38
Электрод сравнения. Измерение равновесных электродных потенциалов	41
Электролиты	52
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	58
Термодинамика электродных процессов.....	58
Стандартный электродный потенциал и константа реакции окисления-восстановления.....	58
Расчет стандартных потенциалов полуреакции	62
Формальный (реальный) потенциал.....	66
Диффузионный потенциал	68
Мембранный потенциал	69
Кинетика электрохимических реакций	71
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	83
Вольтамперометрия.....	84
Хроноамперометрия и хронопотенциометрия.....	91
Электрохимическая импедансная спектроскопия	91
Кулонометрия	95
Классификация методов кулонометрии	97
Потенциометрия	108
Прямая потенциометрия	108
Метод градуировочного графика	108
Метод стандартных добавок.....	109
Список рекомендуемой литературы.....	126

ВВЕДЕНИЕ

Предметом электрохимии являются процессы, протекающие на электродах при прохождении тока через растворы, — электродные процессы. Можно выделить два основных раздела электрохимии: термодинамику электродных процессов, охватывающую равновесные состояния систем электрод — раствор, и кинетику электродных процессов, изучающую закономерности протекания этих процессов во времени. Предметом электрохимических исследований также являются электролиты и устанавливающиеся в них равновесия.

Электрохимические реакции обладают двумя основными отличиями от химических:

- во-первых, участники реакции разделены в пространстве; взаимодействие реагентов происходит на разных электродах с участием электронов, при этом на одном электроде происходит окислительный процесс, а на другом — восстановительный;
- во-вторых, в электрохимических процессах может происходить взаимное превращение химической и электрической форм энергии.

Применению электрохимических процессов посвящен отдельный раздел аналитической химии — электрохимические методы анализа.

Все электрохимические методы анализа основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном слое. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Согласно рекомендациям Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), электрохимические методы делятся на две основные группы:

- методы, основанные на электрохимических реакциях;
- методы, в которых строение двойного электрического слоя не учитывается.

В первую группу входят методы потенциометрии, в которых электродная реакция протекает в отсутствие электрического тока, и методы, основанные на частичном (вольтамперометрия) или полном электрохимическом превращении определяемого вещества под действием внешнего тока (кулонометрия, электрогравиметрия).

Вторая группа методов основана на измерении электропроводности анализируемой системы (кондуктометрия, высокочастотное титрование).

Методически различают прямые и косвенные методы анализа. В прямых измерениях используется зависимость «электрический сигнал — состав». Это методы градуировочного графика, сравнения и стандартных добавок. Косвенные методы используются для индикации конечной точки титрования при выполнении титриметрического анализа.

Электрохимические методы находят широкое применение в эколого-аналитических, медико-биологических исследованиях, при сертификации материалов и изделий из них, для оценки качества пищевых продуктов и фармацевтических препаратов. Преимущество этих методов заключается в относительной простоте и невысокой стоимости анализов. Они имеют высокую чувствительность, хорошую селективность и экспрессность.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Одним из важнейших в электрохимии является понятие электродного потенциала и соответственно — понятия «электрод» и «потенциал».

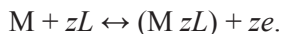
Электродом в электрохимии называют такую систему, в которой токопроводящее вещество помещено в раствор или расплав электролита. В качестве токопроводящего материала может быть использован твердый металл (в виде кусочка, пластины, проволоки, порошка, монокристалла), жидкий металл (ртуть, расплавы металлов, амальгамы — сплавы ртути), неметаллические материалы (уголь, графит и др.) и различные соединения (оксиды, карбиды и др.). Носителями заряда в электродах являются электроны, а в электролите — ионы. Электролит содержит заряженные частицы: катионы и анионы; чаще всего электролитом является водный раствор соли, но расплавы солей — это тоже электролиты. В соответствии с этим различают проводники первого и второго рода. В проводниках первого рода носителями электрических зарядов являются электроны, в проводниках второго рода (их также называют электролитами) эту роль выполняют заряженные частицы — ионы. Ионные проводники являются непременной составной частью электрохимических систем — химических источников тока и электролизеров.

Теперь ознакомимся с понятием электродный потенциал. Прежде всего, нужно отметить, что в контакте с раствором находится только поверхностный слой материала электрода. Физическое состояние атомов, молекул или ионов, находящихся внутри твердой фазы и на ее границе с любой иной фазой, неравновалено. В первом случае (внутри фазы) силовое поле межчастичных взаимодействий изотропно, т. е. однородно по всем направлениям. Иная ситуация имеет место, когда частицы расположены

на поверхности раздела. Воздействие на них со стороны собственной фазы и со стороны другой фазы теперь не скомпенсировано, но переходу частицы из поверхностного слоя внутрь твердой фазы препятствует отталкивание со стороны уже имеющихся там частиц. Равновесие системы в целом достигается разными путями, в том числе и за счет более упорядоченного расположения поверхностных частиц. В настоящее время существует несколько теорий, объясняющих возникновение скачка потенциала на границе раствор — металл. Наиболее современной является сольватационная теория электродного потенциала. В соответствии с этой теорией скачок потенциала на границе раствор — металл вызван следующими процессами:

- 1) ионизацией атомов металлов с образованием ионов и электронов внутри металла. Согласно современным представлениям о строении металлов, в узлах кристаллической решетки расположены ионы металла, находящиеся в равновесии с электронами, которые образуют электронный газ, обеспечивающий электрическую проводимость металлов;
- 2) сольватацией ионов металла, находящихся на его поверхности, при соприкосновении с раствором, содержащим молекулы растворителя L.

Оба процесса и общую реакцию на границе раствор — металл можно записать в виде реакций



Каждая из стадий имеет свою энергетическую характеристику: для первой — это U_M — работа выхода катиона, зависящая от природы металла, а для второй — это U_{solv} — энергия сольватации ионов, которая зависит от природы как ионов, так и растворителя. Соотношение между U_M и U_{solv} определяет начальное направление процесса при контакте металла с раствором, а также

заряд раствора, заряд металла и скачок потенциала, возникающий на границе их раздела.

Допустим, что металл М погружен в раствор, содержащий его сольватированные ионы ($M^{n+} \cdot zL$). Если $U_{solv} > U_M$, то в состоянии равновесия на границе металл — раствор металл будет иметь отрицательный заряд, а раствор — равный ему положительный заряд. Наоборот, если $U_{solv} < U_M$, то в состоянии равновесия на границе металл — раствор металл будет иметь положительный заряд, а раствор — равный ему отрицательный заряд. В обоих случаях на границе раствор — металл формируется двойной электрический слой (ДЭС) (см. ниже), которому соответствует скачок потенциала, называемый равновесным.

Рассмотрим два типа систем: 1) металл — растворитель и 2) металл — электролит.

1. Система металл — растворитель. Рассмотрим механизм возникновения электродного потенциала на примере ионно-металлического электрода, который представляет собой металлическую пластину, погруженную в полярную жидкость, например, в воду. Как известно, в кристаллической решетке металлов находятся как атомы, так и ионы, связанные подвижным равновесием (металлическая связь):



где М — атом металла; M^{z+} — ион металла; z — заряд иона; e — электрон.

Под действием полярных молекул воды (растворителя) ионы поверхностного слоя металла гидратируются и переходят в раствор, заряжая его положительно, а избыток электронов на металле создает отрицательный заряд. Появление отрицательного заряда на электроде препятствует дальнейшему выходу катионов в раствор, а также удерживает перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве. С другой стороны, часть катионов из раствора, взаимодействуя с электронами, входит в узлы кристаллической решетки металла, которую они покинули. Возникающее при этом электрическое поле затрудняет растворение металла и усиливает обратный процесс. При достижении

равенства скоростей выхода катионов в раствор и их вхождения в металл устанавливается динамическое равновесие, обусловленное взаимной компенсацией этих процессов, и определенная разность потенциалов между металлом и раствором:



где H_2O — молекулы воды.

Результатом установившегося динамического равновесия является возникновение двойного электрического слоя, в пределах которого электрический потенциал резко изменяется.

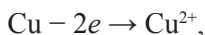
Характер изменения потенциала в двойном электрическом слое позволяет выделить в нем плотную и диффузную части. Плотная часть двойного электрического слоя (так называемый слой Гельмгольца) образована ионами, находящимися на минимальном расстоянии от поверхности раздела фаз. Электрические центры ионов могут подойти к поверхности электрода только на расстояние радиуса ионов (порядка 10^{-10} м), от которого и зависит толщина слоя. Такой слой подобен конденсатору с металлическими обкладками. Потенциал в нем меняется линейно. Образовавшийся плоский конденсатор необычен. Расстояние между его «обкладками» равно радиусу ионов, т. е. стомиллионным долям сантиметра. Если разность потенциалов равна одному вольту, то напряженность электрического поля достигает при этом миллиона вольт на сантиметр. Это очень высокая напряженность — даже в мощных электростатических ускорителях заряженных частиц она гораздо меньше. Естественно предположить, что при такой высокой напряженности электрического поля реакционная способность веществ меняется, изменяются и химические свойства вещества. На катоде такие поля способны извлечь электроны из металлов и вызвать нейтрализацию катионов, а на аноде они обуславливают начальный акт растворения — переход металла из кристаллической решетки в двойной слой в виде ионов. Диффузная часть двойного электрического слоя (слой Гюи) соответствует конденсатору, одна из обкладок которого как бы «размыта». Этой обкладке отвечают ионы, отошедшие в глубь

раствора вследствие их теплового движения; толщина диффузного слоя составляет около $10^{-9} \dots 10^{-5}$ м. С удалением от поверхности раздела фаз количество избыточных ионов быстро убывает, а раствор становится нейтральным. Межфазный скачок потенциала представляет собой сумму скачков в плотной части двойного слоя и ψ_1 -потенциала, равного скачку потенциала в слое Гюи. Ввиду того, что общая толщина двойного электрического слоя остается незначительной, изменение потенциала при переходе от одной фазы к другой всегда носит скачкообразный характер.

2. Система металл — электролит. Аналогичный процесс можно наблюдать и при погружении металла в водный раствор собственной соли (а не просто в растворитель — воду, как показано выше). Рассмотрим такой пример: медная пластинка погружена в раствор сульфата меди (II). Соль в водном растворе диссоциирует на ионы:



При погружении пластинки в раствор могут происходить два процесса — переход атомов меди с поверхности металла в раствор (процесс окисления):



и переход ионов металла из раствора в поверхностный слой металла (восстановление ионов):



Обычно оба эти процесса протекают одновременно, но скорость одного из них в начальный момент больше. Очень быстро (за доли секунды) скорости обоих процессов выравниваются и устанавливается динамическое равновесие между ионами металла в растворе и металлом:



Если на электрод не оказывать внешних воздействий, то он представляет собой равновесную систему.

Здесь могут наблюдаться три случая:

1. Вследствие увеличения концентрации катионов в растворе равновесие будет смещено вправо (в сторону входа катионов в узлы кристаллической решетки), поэтому отрицательный заряд электрода в растворе собственной соли будет меньше, чем в чистой воде.

2. Изменяя концентрацию соли в растворе, можно добиться того, что образование двойного электрического слоя не произойдет.

3. Малоактивные металлы (медь, серебро, золото, платина и др.) характеризуются наличием прочной металлической решетки, т. е. высокой энергией связи катиона с электроном. В данном случае окисление металла происходит с трудом, в то время как катионы из раствора активно осаждаются на поверхность металла. Электрод в этом случае заряжается положительно, а раствор — отрицательно из-за избытка оставшихся в нем анионов.

Таким образом, в рассмотренных гетерогенных системах в зависимости от природы металла и электролита возможен переход ионов металла в раствор или ионов металла из раствора на поверхность металла. В результате этого на границе электрод — раствор возникает двойной электрический слой и появляется разность электрических потенциалов, или гальванический потенциал, характеризующийся скачком потенциала. Строение двойного электрического слоя, а следовательно, и электродный потенциал зависят от металла, который используют в качестве электрода, концентрации катионов металла в растворе, оказывающей влияние на равновесие между ионами металла в растворе и металлом, и температуры, которая влияет на константу равновесия (K_p) этой реакции.

Некоторые материалы (платина, графит) получили название инертных, так как они не могут посылать свои ионы в раствор. Сам инертный материал электрода в равновесной системе принимает лишь косвенное участие — служит проводником электронов.

Такие материалы используют для создания окислительно-восстановительных электродов или редокс-электродов.

В общем случае возникновение электродного потенциала обусловлено пространственным разделением зарядов противоположного знака на границе раздела фаз и образованием двойного электрического слоя. Пространственное разделение зарядов обусловлено следующими явлениями:

- переносом ионов из металла в раствор в ходе установления электрохимического равновесия;
- кулоновской адсорбцией ионов из раствора на поверхность металла;
- смещением электронного газа (электронов) за пределы положительно заряженного ионного остова кристаллической решетки;
- специфической (некулоновской) адсорбцией ионов или полярных молекул растворителя на электроде и др. Последние два явления приводят к тому, что электродный потенциал не равен нулю даже при условиях, когда заряд поверхности металла равен нулю.

Теперь можно сформулировать общее понятие электродного потенциала. Электродный потенциал — это разность электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Измерить абсолютное значение электродного потенциала, возникающего на границе металл — раствор, невозможно, так как для подключения измерительного прибора необходим второй металлический электрод, на котором при погружении в раствор сразу же образуется свой собственный двойной электрический слой, т. е. скачок потенциала. В этом случае измеряют только относительную величину потенциала по отношению к электроду, принятому за стандарт, при этом будет измерена разность потенциалов двух электродов, называемая электродвижущей силой (ЭДС) цепи. Таким образом, электродным потенциалом называют ЭДС электрохимической цепи, составленной из стандартного и исследуемого электрода.

Зависимость величины электродного потенциала от концентрации потенциалобразующих ионов

Величина потенциала электрода зависит от природы материала электродов, от концентрации их ионов в растворе и от температуры.

Поэтому для характеристики природы этого вещества и сравнения его с другими материалами измерение их потенциалов необходимо проводить в стандартных (сопоставимых) условиях — при одинаковых концентрациях потенциалобразующих ионов. Измерения нужно проводить при постоянных условиях после достижения равновесия, т. е. когда значение потенциала установится и не изменяется во времени. В соответствии с этим стандартный электродный потенциал — это потенциал электрода при стандартных (нормальных) условиях, т. е. при концентрации ионов 1 г-экв/л; его обозначают символом E^0 .

Зависимость равновесного потенциала (E) электрода от концентрации потенциалопределяющих ионов выражается уравнением Нернста для отдельного электрода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где E^0 — стандартный (или нормальный) электродный равновесный потенциал данной окислительно-восстановительной (О-В) системы, т. е. потенциал, который возникает, когда активности всех компонентов равны единице или (в случае использования концентраций) когда концентрации составляют 1 г-экв/л;

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

z — число электронов, принимающих участие в электродной реакции;

F — постоянная Фарадея;

a_{Ox} и a_{Red} — термодинамические активности окисленной и восстановленной форм.

Соотношение (RT/F) имеет размерность напряжения (В); при температуре 298,15 °С и использовании \ln (натуральных логарифмов) оно обозначается как « b_0 » и равно 0,02569, а при использовании десятичных логарифмов — как « b » и равно 0,05916.

Если температура раствора равна 25 °С (298,15 К), это уравнение с учетом замены \ln на \lg записывается следующим образом:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Если восстановленной формой является элементное состояние, то активность твердого вещества (a_{Red}) принимается равной единице, поэтому в случае рассматриваемого нами металлического электрода уравнение Нернста упрощается:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Ox}}.$$

Для практических целей уравнение Нернста используется в иной форме, справедливой для бесконечно разбавленных растворов, когда γ_{Ox} и $\gamma_{\text{Red}} \approx 1$:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}},$$

где c_{Ox} , c_{Red} — концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалопределяющих ионов.

Для металлического электрода это уравнение преобразуется к виду

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{Ox}}.$$

Физический смысл E^0 делается понятным, когда

$$[M^{n+}] = 1 \text{ моль/л},$$

тогда

$$\ln[M^{n+}] = 0 \text{ и } E = E^0.$$

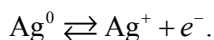
Уравнение Нернста демонстрирует, что электродный потенциал любого электрода может меняться в очень широких пределах. Это подтверждает слагаемое уравнения, которое зависит от концентрации ионов металла. Поместим, например, серебряный электрод ($E^0 = +0,8$ В) в раствор кислоты, где концентрация ионов Ag^+ составляет 10^{-15} моль/л. Тогда потенциал электрода уменьшится до $E = 0,8 + 0,059 \times \lg(10^{-15}) = 0,8 + 0,059 \times (-15) = 0,8 - 0,9 = -0,1$ В, т. е. поменяет знак, и серебро начнет вытеснять водород из кислоты!

Классификация электродов

В зависимости от характера процесса, протекающего на электроде, можно провести следующую классификацию электродов.

Металлические электроды, или электроды первого рода

Электроды первого рода состоят из металлического проводника, который находится в контакте с раствором, содержащим катионы этого металла. В таких электродах через границу раздела фаз заряд переносят ионы, т. е. электродная реакция является реакцией переноса ионов. Пример такого электрода — серебряный электрод, а именно серебряная проволока в растворе, содержащем ионы серебра (рис. 1, а). Используя такой электрод, можно контролировать все реакции, которые сопровождаются изменением активности ионов серебра:



Согласно уравнению Нернста, потенциал электрода можно записать как

$$E = E^0(\text{Me}, \text{Me}^{z+}) + \frac{RT}{z_{\text{Me}^{z+}} F} \ln a_{\text{Me}^{z+}},$$

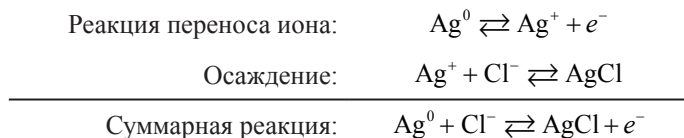
где E^0 — стандартный потенциал электрохимической полуреакции; $z_{\text{Me}^{z+}}$ — заряд иона Me^{z+} ; $a_{\text{Me}^{z+}}$ — активность иона Me^{z+} .

Электроды первого рода в основном применяются для индикации конечной точки титрования в осадительном и комплексонометрическом титровании.

Электроды второго рода

Электродом второго рода является простой металлический электрод, который участвует в равновесии осаждения соли металла. Хлоридсеребряный электрод — пример электродов второго рода (рис. 1, б).

При этом электродная реакция состоит из реакций переноса иона и осаждения хлорида серебра:



В данном случае активность ионов металла в растворе зависит от равновесия растворимости и активности ионов серебра в растворе и может быть найдена из произведения растворимости K_s согласно зависимости

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_s}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

Если подставить это выражение в уравнение Нернста, то потенциал электрода будет пропорционален логарифму активности хлорид-ионов в растворе электролита:

$$E = E_c^0 (\text{Ag}, \text{AgCl}) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Электроды второго рода применяются в качестве индикаторных при определении анионов, таких как хлориды, сульфаты

и т. д. Поскольку некоторые из этих электродов имеют выдающиеся характеристики, они наиболее часто используются в качестве электродов сравнения.

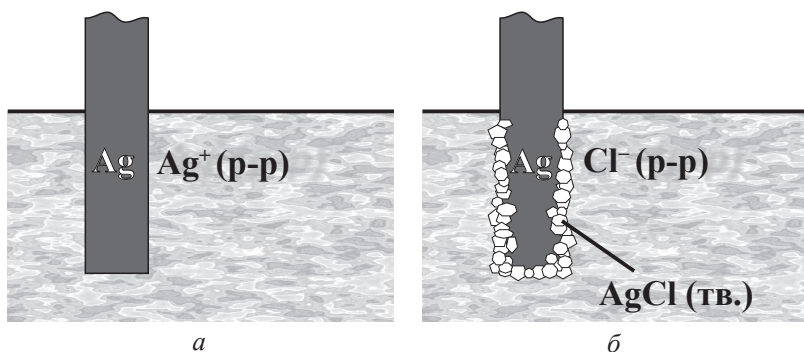
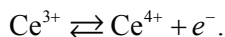


Рис. 1. Схемы электродов:

а — серебряный электрод — электрод первого рода;
б — хлоридсеребряный электрод — электрод второго рода

Редокс-электроды, окислительно-восстановительные электроды

Когда и окисленная и восстановленная формы редокс-пары находятся в растворе, инертный металл принимает потенциал, который зависит только от отношения активностей этих форм. При этом инертный электрод во время измерений работает как источник электронов или как их потребитель. В качестве примера простого редокс-электрода с гомогенным ионным равновесием в растворе, содержащем ионы Ce^{3+} и Ce^{4+} , служит платиновый электрод, потенциал которого зависит от отношения активностей Ce^{3+} и Ce^{4+} :



При этом потенциал электрода равен:

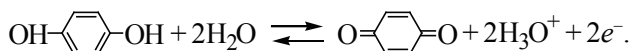
$$E(\text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}) = E_c^{\Theta'}(\text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{3+}}}.$$

$E_c^{\Theta'}(\text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+})$ — формальный потенциал. Такие инертные индикаторные электроды очень часто используются для индикации конечной точки титрования в редокс-титровании.

Другой пример редокс-электрода с гомогенным редокс-равновесием — так называемый хингидронный электрод для pH-измерений, описанный Билманном в 1921 г. Хингидрон — заряженный комплекс, который состоит из хинона и гидрохинона, находящихся в соотношении 1 : 1. Если его поместить в водный раствор, то устанавливается следующее химическое равновесие:



На платиновой проволоке, погруженной в этот раствор, в соответствии с реакцией переноса электронов устанавливается электрохимическое равновесие:



Разность потенциалов зависит от соотношения хинон/гидрохинон и от pH раствора:

$$\Delta E = \Delta E^{\Theta} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q}{a_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}.$$

Равновесную активность гидрохинона можно рассчитать из констант кислотности K_{a1} и K_{a2} . Тогда активность всех составляющих восстановленной формы равна:

$$a_{\text{Red}} = a_{\text{H}_2\text{O}} + a_{\text{HO}^-} + a_{\text{O}^{2-}} = a_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 + \frac{K_{a1}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2} \right).$$

Следовательно, разность потенциалов

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{Red}}} + \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 + K_{a1} a_{\text{H}_3\text{O}^+} K_{a1} K_{a2} \right).$$

В растворах с $\text{pH} < 9,5$ ($a_{\text{H}_3\text{O}^+} \gg K_{a1} K_{a2} + K_{a1} a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) и в отсутствие соединений, которые могут реагировать с хингидроном, отношение $\frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{Red}}}$ практически равно единице, и поэтому хингидронный электрод можно использовать в качестве рН-датчика. Потенциал электрода описывается выражением

$$E(25^\circ\text{C}) = E_c^{\theta'}(\text{хингидрон}, \text{H}_3\text{O}^+) - 0,059 \text{ рН}.$$

Более сложная ситуация, когда на редокс-электроде в электродную реакцию вовлечены твердое вещество и газ. Водородный электрод — пример газовых электродов.

Электроды в электрохимии

В электрохимических ячейках, используемых для точных измерений, всегда присутствуют три электрода: индикаторный, или рабочий, электрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод (противоэлектрод).

Когда речь идет об электролизе каких-либо соединений на поверхности электрода (в исследуемом растворе под действием протекающего через ячейку тока происходят значительные изменения состава), такой электрод называют **рабочим**. Но в случае, когда рабочий электрод чувствителен к частицам, которые присоединяют или отдают электроны либо служат источниками ионов, проявляющих подвижность в материале, из которого состоит чувствительный элемент электрода, такой электрод называют **индикаторным**.

В качестве электронных проводников для электродов обычно используются металлы и различные формы углерода, реже оксиды металлов и некоторые полимеры. Различают активные и инертные металлические электроды. Активные металлические электроды

изготавливают из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag, Pb, Cu, Cd); в этом случае величина потенциала электрода зависит от активности собственных ионов в растворе. Это электроды первого рода. Такие электроды можно использовать лишь в тех растворах, где они не участвуют в химических реакциях с растворителем или электролитом фона.

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au, Ir и др.). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции.

В водных растворах платина и золото используются для изучения реакций при положительных стандартных потенциалах, в то время как ртуть применяется для изучения реакций с отрицательными стандартными потенциалами. Однако в неводных апротонных средах при отсутствии воды и растворенного кислорода эти ограничения не действуют и диапазон рабочих потенциалов зависит от потенциалов разложения индифферентных электролитов или растворителей. В органических растворителях отполированная до зеркального блеска платина является химически инертным электродом, часто с очень высокой скоростью переноса электронов. В этих средах адсорбция исходных веществ и продуктов электродных реакций органических соединений обычно незначительна, но в некоторых случаях олигомеры и полимеры могут загрязнить поверхность электрода, если перенос заряда сопровождается электрополимеризацией.

Электрохимическую очистку поверхности платинового электрода можно проводить непосредственно перед выполнением измерений, поляризуя электрод циклическими или квадратно-волновыми вольтамперометрическими импульсами в диапазоне потенциалов формирования оксидного слоя или при потенциалах выделения водорода. При проведении этой процедуры необходимо, чтобы конечный потенциал соответствовал потенциалу, который находится в пределах узкого диапазона потенциалов,

где электрод не покрыт оксидным слоем или адсорбированным водородом.

Очевидно, что платина не является идеальным инертным электродом для всех сред. Всегда следует предварительно измерить фоновый ток и установить пределы диапазона рабочих потенциалов в электролите, прежде чем к нему будет добавлено анализируемое вещество.

Общие свойства золотых и платиновых электродов похожи. Пример электроаналитического применения золотого электрода — определение следов ртути. Серебряный электрод можно использовать для инверсионно-вольтамперометрического определения галогенов и сульфидов. Другие металлы, которые редко применяются в электроанализе, — родий, палладий, германий, галлий.

Ртуть — наиболее универсальный рабочий электрод из-за ряда ее физических и химических свойств: во-первых, это — жидкость при комнатной температуре; во-вторых, она имеет высокое поверхностное натяжение и гидрофобную поверхность; в-третьих, она образует амальгамы со многими тяжелыми металлами и, в-четвертых, ионы Hg(I) образуют труднорастворимые соли с галогенидами, сульфидами, сульфатами и некоторыми другими анионами. Очень важно, как было упомянуто выше, что восстановление ионов водорода на ртути протекает с очень большим перенапряжением. Диапазон катодных рабочих потенциалов в водных растворах — между $-1,1$ В относительно насыщенного каломельного электрода при pH 1 и $-2,8$ В при pH 13. Предельный анодный потенциал в водных нитратных и перхлоратных растворах ограничен $0,2$ В из-за электроокисления ртути, в растворе, содержащем хлорид-ионы, его величина равна $-0,1$ В из-за образования и осаждения каломели Hg_2Cl_2 . В других растворах анионов предельные значения находятся в этих границах. Ртуть — хороший катод для восстановления образующих амальгамы тяжелых металлов: Bi(III) , In(III) , Sb(III) , Cu(II) , Pb(II) , Sn(II) , Cd(II) , Zn(II) , Pb(II) , Ni(II) , Co(II) и Tl(I) . При условии, что не образуются какие-либо интерметаллические соединения, активности атомов

металлов, растворенных в ртути, пропорциональны их концентрациям в растворе, в отличие от осадков металлов на твердых электродах. Металлы, накопленные на ртутном электроде при длительном восстановлении в условиях перемешивания раствора, могут быть вновь окислены. Это их свойство положено в основу анодной инверсионной вольтамперометрии и инверсионного потенциометрического анализа. Кроме того, многие простые и сложные ионы могут частично восстанавливаться на ртутных электродах, например, BrO_3^- до Br^- , Ce(IV) до Ce(III) , Cr(VI) до Cr(III) , Cr(VI) до Cr(III) , Eu(III) до Eu(II) , Fe(III) до Fe(II) , Mo(VI) до Mo(V) , Sn(IV) до Sn(II) , Ti(IV) до Ti(III) и UO_2^{2+} до UO_2^+ . Ртуть можно использовать для изучения электродных реакций многих органических соединений, содержащих восстанавливающиеся функциональные группы типа азо-, карбонильных, дисульфидных, нитрогрупп, хинонов, сопряженных двойных и тройных связей и ароматических колец. В настоящее время такой тип электродов практически не используют из-за токсичности ртути.

Другой тип менее токсичных ртутных электродов — ртутные пленочные электроды. Их изготавливают путем катодного осаждения ртути на золотой или иридиевой подложке, а также на стеклоуглероде. Самая хорошая пленка образуется на иридии из-за его низкой растворимости в ртути и хорошего сцепления с нею. Золото более растворимо в ртути, в то время как на стеклоуглероде ртуть осаждается в виде микрокапель. Ртутные пленочные электроды используются в анодной инверсионной вольтамперометрии металлов, образующих амальгамы. Величина пика растворения пропорциональна концентрации атомов металла в ртути.

Углеродные электроды изготавливают из различных материалов типа спектрально чистого графита, стеклоуглерода, графитового порошка с жидким или твердым связующим, углеродсодержащей пасты, углеродных волокон и высокоориентированного пиролитического графита, графена, углеродных нанотрубок. Графитовые стержни пропитывают парафином для заполнения пор и уменьшения фонового тока. Торцевую поверхность стержня

полируют и используют его как дисковый электрод. Стеклоуглерод изготавливают путем медленной карбонизации специальной полимерной смолы в инертной атмосфере при температурах, возрастающих от 300 до 1200 °С. Такой материал является макроскопически изотропным и, по-видимому, не имеет пор, так как все поры закрыты стекловидной поверхностью. Он представляет собой перекрестно связанные атомы углерода, подобно слоям графита. Основание стеклоуглеродного стержня полируют до зеркальной поверхности и стержень запрессовывают в трубку из изолирующего материала, чтобы иметь постоянную поверхность стационарного или вращающегося дискового электрода.

Углеродные волокна получают при высокотемпературном пиролизе полимерных волокон. Волокна диаметром 5–20 мкм с помощью эпоксидной смолы закрепляют в стеклянном капилляре и используют как микроэлектроды. Можно изготовить микроэлектродный ансамбль, если использовать связку волокон, которые изолированы друг от друга изолятором. Углеродная паста состоит из графитового порошка, смешанного с жидким связующим, например, минеральным маслом типа нуйол. Электронная проводимость обеспечивается контактом между микрочастицами графита, в то время как связующее гарантирует стабильность смеси. Пасту помещают в трубку, внутри которой перемещается поршень для выдавливания пасты из электрода и получения возобновляемой поверхности. На срезе трубки поверхность пасты выравнивают. Водные электролиты не могут проникнуть в пасту. Электродная реакция протекает в местах контакта микрочастиц графита с раствором электролита. Для анализа следов металлов в пасту можно ввести ионообменники. При этом ионы металлов сначала накапливаются на частицах ионообменника на поверхности электрода, затем восстанавливаются на частицах графита и, наконец, вновь окисляются при регистрации инверсионной вольтамперограммы.

Добавки к углеродной пасте называются модификаторами. Выбор модификатора зависит от редокс-механизма реакции. Например, различные типы наночастиц добавляют в пасту для

увеличения проводимости и/или чувствительности к определенным соединениям, а при введении в пасту нерастворимых твердых веществ их можно проанализировать непосредственно. Углеродсодержащие электроды, изготовленные по технологии print-screen (рис. 2), получили широкое распространение в качестве подложек для изготовления электрохимических биосенсоров, иммуносенсоров и т. д.

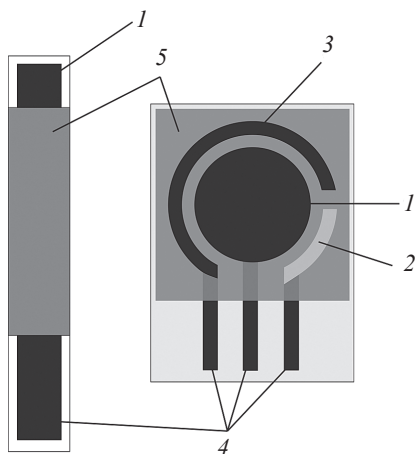


Рис. 2. Схема углеродсодержащих электродов, изготовленных по технологии print-screen:

1 — углеродсодержащий слой; 2, 3, 4 — токоподвод; 5 — слой изолятора

Оптически прозрачные электроды используются в спектроэлектрохимии. Их можно изготовить нанесением 10–100 нм слоя на стеклянную или кварцевую поверхность при испарении платины, золота, диоксида олова, серебра, меди, ртути и углерода. Широкое распространение получили оптически прозрачные электроды на основе оксида индия — олова (англ. *ITO* — *indium tin oxide*).

Полимерные материалы (полипиррол, политиофен, полианилин, полифуран, полиацетилен и полиметилтиофен и др.) имеют смешанную электронную и ионную проводимость, подобно

некоторым неорганическим или композиционным материалам. В электропроводящей форме эти полимеры частично окислены и их положительные заряды уравниваются неорганическими анионами, которые могут диффундировать через полимер. И наоборот, электропроводящие полимеры могут быть частично восстановленными с катионами в качестве противоионов. Электронная проводимость обусловлена частичным окислением сопряженных π -связей. Положительный заряд перемещается по полимерной цепи, перескакивая с одной двойной связи на другую. Пленку проводящего полимера можно осадить на поверхность металлического электрода при окислительной электрополимеризации мономера. Заряд и разряд пленки сопровождаются входом и выходом из нее анионов индифферентного электролита. Полимерные электроды используются в гальванических батареях, оптических дисплеях и в электроаналитических сенсорах на анионы.

Мембранные (ионоселективные) электроды. В основе работы мембранных электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды, которые также являются мембранными, могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) — это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе. Они позволяют избирательно определять активность одних ионов в присутствии других. Перед тем как рассматривать ионоселективные электроды, необходимо ознакомиться с понятием «мембранный потенциал».

Важнейшей составной частью большинства этих электродов является полупроницаемая мембрана — тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать ионы только одного вида (катионы или анионы). Активность ионов, к которым мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна.

Способность мембраны быть проницаемой для ионов определенного знака заряда обусловлена наличием ионогенных групп. Если мембрана контактирует с двумя растворами иона A^+ с активностями a_1 (анализируемый раствор) и a_2 (внутренний раствор), то и на внешней и на внутренней сторонах мембраны происходит обмен ионами.

Из-за различия активностей ионов A^+ в обоих растворах и в самой мембране на обеих ее сторонах возникают граничные потенциалы E_1 и E_2 , препятствующие дальнейшему перемещению ионов. С помощью электродов сравнения, помещенных во внешний и внутренний растворы, можно измерить граничные потенциалы E_1 и E_2 или так называемый мембранный потенциал E_m :

$$E_m = E_1 - E_2 = 0,059 \lg \frac{a_1}{a_2},$$

т. е. мембранным потенциалом называется разность внутренних потенциалов между двумя растворами электролитов, разделенными мембраной. Так как активность a_2 ионов A^+ во внутреннем растворе постоянна, потенциал мембранного электрода E_m линейно зависит от логарифма активности иона A^+ в анализируемом растворе:

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a_1.$$

Любая мембрана в той или иной мере проницаема для всех ионов одного вида, находящихся в растворе, и поэтому необходимо учитывать влияние посторонних ионов, например B^+ , на потенциал электрода. Ионы B^+ проникают в фазу мембраны в результате реакции обмена:



Константа равновесия этой реакции (константа обмена, K_{A-B}) зависит от природы мембраны и природы иона B^+ . Подвижности

ионов А и В (u_A и u_B) в фазе мембраны различны, поэтому возникает диффузионный потенциал, вносящий определенный вклад в величину E_M . Потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем кроме определяемого иона А посторонние ионы В, С и др., описывается уравнением Никольского (модифицированным уравнением Нернста):

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{Z_A} \lg \left(a_A + \sum k_{A/B}^{\text{пот}} a_B^{z_A/z_B} \right),$$

где const — константа, зависящая от значений стандартных потенциалов E^0 внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны электрода;

a_A и z_A , a_B и z_B — активности и заряды основного (потенциалоопределяющего) и постороннего ионов соответственно;

$k_{A/B}^{\text{пот}}$ — потенциометрический коэффициент селективности электрода по отношению к потенциалоопределяющему иону А в присутствии постороннего иона В. Следует учитывать, что в уравнении есть величина z_A — заряд иона, имеющая определенный знак.

Потенциометрический коэффициент селективности

$$k_{A/B}^{\text{пот}} = K_{A-B} \frac{U_A}{U_B}$$

отражает относительное влияние ионов А и В на величину мембранного потенциала и характеризует способность мембраны различать ионы А и В, С и т. д. Чем меньше величина коэффициента селективности, тем более селективен электрод по отношению к определяемому иону; определить его можно только экспериментально. В уравнении Никольского отражены важнейшие характеристики ионоселективных электродов: электродная функция, селективность; важное значение имеют также время отклика и дрейф потенциала.

Электродная функция. Электрод имеет нернстовскую электродную функцию в интервале активности (концентрации),

где зависимость потенциала от pA (т. е. $-\log a_A$) линейна и имеет угловой коэффициент $59,16/Z_A$ мВ (25°C). Протяженность этого интервала зависит от природы мембраны. При низких концентрациях (для хороших электродов — порядка 10^{-6} М) электрод утрачивает электродную функцию; точка перегиба на графике характеризует практическую величину предела обнаружения.

Крутизна электродной функции — это тангенс угла наклона линейного участка электродной функции и оси «х»:

$$S = \tan \alpha = \frac{\Delta E}{\Delta p c}.$$

Точность определения с данным ИСЭ будет зависеть от того, насколько крутизна полученной электродной функции отличается от нернстовской зависимости:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{Z} \lg c,$$

$$S = \frac{0,059}{Z} = \frac{\Delta E}{\Delta p c}.$$

Для однозарядного иона при 25°C $S = \frac{59,16}{1} \text{ мВ} \pm 5 \text{ мВ}$, для двухзарядного иона — $S = \frac{59,16}{2} \text{ мВ} = (29,58 \pm 5) \text{ мВ}$.

Селективность электрода — это его способность различать ионы различного вида, присутствующие в растворе. Селективность характеризуется величиной $k_{A/B}^{\text{пот}}$, называемой потенциометрическим коэффициентом селективности. Величина коэффициента селективности показывает способность ионоселективного электрода отличать определяемый ион А от посторонних ионов В и др. Если коэффициент селективности меньше 1, то электрод селективен к иону А. Для хороших мембран величина $k_{A/B}^{\text{пот}}$ может достигать порядка 10^{-12} . Эти величины определяют эмпирически.

Время отклика (время установления стационарного потенциала) определяют по зависимости потенциала электрода от времени с момента погружения в анализируемый раствор. В зависимости от природы мембраны время отклика может колебаться от нескольких секунд до нескольких минут. Время достижения постоянного потенциала зависит от методики работы и изменяется от того, переносят ли электрод из более концентрированного раствора в более разбавленный или наоборот. У большинства электродов за 1 мин потенциал достигает 90 % от максимальной величины. Чем меньше время отклика, тем лучше, особенно при непрерывных измерениях в потоке или при автоматизированных измерениях.

Дрейф потенциала определяется путем изменения потенциала электрода в одном и том же растворе в течение 24 ч.

Согласно рекомендациям ИЮПАК, в зависимости от природы активного материала мембраны различают: первичные ИСЭ (электроды с жесткой матрицей и электроды с кристаллической мембраной); ИСЭ с подвижными носителями (электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков); сенсibilизированные (активированные) ИСЭ — газочувствительные, ферментные электроды. При этом классические электроды с внутренним раствором и электродом сравнения являются электродами первого поколения, а электроды с твердым токоотводом (твердотельные) — электродами второго поколения.

Электроды с жесткой матрицей. Стекланный электрод. Самым известным примером стеклannого электрода является электрод для измерения рН растворов. Он состоит из стеклannого шарика, который является тонкой рН-чувствительной мембраной, изготовленной из стекла особого состава. Например, стекло марки «корнинг» имеет следующий состав: 22 % Na_2O , 6 % CaO , 72 % SiO_2 .

На рис. 3 представлено схематическое изображение комбинированного стеклannого электрода, который содержит дополнительно еще один электрод сравнения.

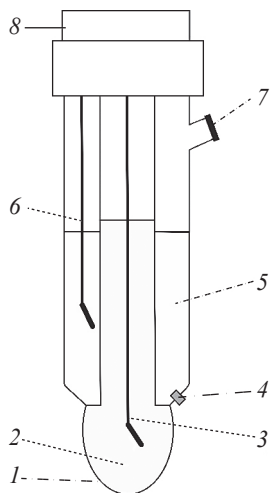


Рис. 3. Схематическое изображение комбинированного стеклянного электрода в форме луковицы:

1 — стеклянная мембрана в форме луковицы; 2 — внутренний буферный раствор; 3 — внутренний электрод сравнения; 4 — диафрагма; 5 — внешний раствор электролита сравнения; 6 — внешний электрод сравнения; 7 — отверстие для заполнения электрода; 8 — головка электрода с электрическими контактами

Наиболее часто употребляется стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенной стеклянной мембраной в виде сферы или луковицы. Сфера заполняется раствором HCl с определенной активностью ионов водорода; в раствор погружают вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный). Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т. е. обратимого по отношению к иону H^+) выражается уравнением

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] = E_{\text{ст}}^0 - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}.$$

Необходимо отметить, что стандартный потенциал $E_{\text{ст}}^0$ для каждого электрода имеет свою величину, которая со временем изменяется; поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением pH калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным pH.

Изменяя состав стекла, можно получить мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам H^+ и высокой селективностью к другим ионам. Созданы электроды для определения ионов натрия, калия и др.

Электроды с кристаллическими мембранами. Кристаллические гомогенные мембраны изготавливают из индивидуального кристаллического соединения (LaF_3 , Ag_2S) или гомогенной смеси кристаллических веществ с ионной проводимостью по катиону или аниону ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$). При изготовлении гетерогенных кристаллических мембран электродно-активное вещество смешивают с инертной матрицей (силиконовая смола) или наносят на гидрофобизованный графит. Электрическая проводимость этих мембран обусловлена способностью иона решетки с наименьшим радиусом и зарядом перемещаться по вакансиям решетки. Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяют занять это место только определенному подвижному иону. Низкая растворимость материала мембраны (LaF_3 , Ag_2S , $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$) позволяет достигать очень низких пределов обнаружения.

Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является фторидселективный электрод. Мембрана его выполнена из пластинки монокристалла фторида лантана, активированного для увеличения дефектов решетки (понижения электрического сопротивления) фторидом двухзарядного катиона (барий, европий).

В настоящее время электроды с кристаллическими мембранами делают и без внутреннего раствора, используя прямой контакт металлического проводника и мембраны. Такие электроды называют твердотельными (или электродами с твердым контактом); они удобнее в работе, чем электроды с внутренним раствором. Превосходным электродно-активным кристаллическим веществом является сульфид серебра, обладающий малой растворимостью (произведение растворимости $\text{ПР} = 10^{-51}$), высокой устойчивостью к окислителям и восстановителям, низким электрическим сопротивлением. Мембрану можно изготовить из прессованного поликристаллического сульфида серебра или из пластинки монокристалла. Низкое электрическое сопротивление позволяет использовать сульфид серебра в качестве инертной

токопроводящей матрицы при изготовлении электрода, селективного к ионам меди (на основе гомогенной смеси CuS и Ag_2S), свинца (на основе смеси Ag_2S и PbS) и других электродов.

Электроды с подвижными носителями (жидкостные) имеют в качестве мембраны раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, не смешивающемся с водой; жидкость мембраны удерживается на пористом полимере и селективно реагирует с определяемым ионом. В качестве электродно-активных веществ используют соли эфиров фосфорной кислоты (отрицательно заряженный переносчик) типа $[(\text{RO})_2\text{POO}]_2^{2-}$, где $R = 8\text{--}16$ атомов углерода. Например, такая мембрана, содержащая Ca — соль эфира, применяется для изготовления электрода для определения Ca . Для создания электродов, селективных к анионам, в качестве электродно-активных веществ в жидких мембранах применяют положительно заряженные носители, например, комплексы Ni^{2+} с 1,10-фенантролином. Электроды с жидкими мембранами позволяют проводить прямое потенциометрическое определение некоторых катионов: K^+ , Ca^{2+} , смеси Ca^{2+} и Mg^{2+} и т. д., а также ряда анионов: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- и т. д. Разработан ряд ИСЭ для определения ионных поверхностно-активных веществ.

Газочувствительные электроды — это сенсоры, объединяющие индикаторный электрод и электрод сравнения. Они имеют газопроницаемую мембрану из пористого гидрофобного пластика для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. Он взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-либо параметр промежуточного раствора, например pH , что и фиксирует ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Известны электроды для определения SO_2 , HCN , H_2S , CO_2 , NH_3 . Газочувствительные электроды не относятся к истинно мембранным электродам, поскольку через мембрану не протекает электрический ток.

Электроды с различной геометрией

Можно выделить следующие наиболее общие формы электродов: диск, сфера, цилиндр, лист, сетка, спиральная проволока, губка, кольцо и прямоугольная пластинка. В аналитической электрохимии рабочие электроды чаще имеют две первые формы, в то время как следующие четыре — формы для вспомогательных электродов. Кольцо применяется во вращающемся дисковом электроде с кольцом, а пластинка — в print-screen электродах и проточных ячейках. Диск — самая простая форма для твердых металлических и углеродных электродов. Как правило, цилиндр, изготовленный из определенного материала, помещают в изолирующий материал, например тефлон, при этом в растворе находится только круглая поверхность диска. Такой электрод наиболее удобен для чистки и полировки.

Ртутные электроды обычно имеют сферическую форму. В хроноамперометрии в случае простой обратимой электродной реакции $Ox^{n+} + ne^- \rightleftharpoons Red$ в неперемешиваемом растворе часто используют висящий ртутный капельный электрод, плотность тока на котором зависит от времени и радиуса электрода. Если время очень большое, то ток стремится к предельному значению. Этот эффект называется сферическим эффектом. Следствие данного эффекта — расширение диффузионного слоя. Предельный ток наблюдается в том случае, если толщина диффузионного слоя намного больше радиуса электрода. При этом условии вещество диффундирует от периферии сферы к ее центру. Концентрация вещества вблизи центра зависит от величины его потока к поверхности электрода. Теория показывает, что сферический эффект проявляется на всех электродах конечных размеров.

На дисковом электроде наблюдается краевой эффект (рис. 4). Частицы вещества, находящиеся сбоку от плоскости электрода, диффундируют радиально к краю диска и таким образом вносят вклад в общий диффузионный поток. Пренебрежение влиянием краевого эффекта оправдано в случае дисковых электродов довольно больших размеров (например, $r_0 = 0,2$ см).

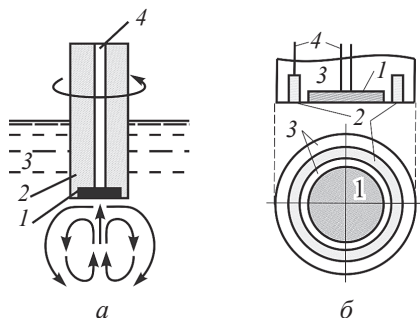


Рис. 4. Схема дискового электрода:

а — дисковый электрод: 1 — диск; 2 — изолирующая оболочка;
 3 — раствор; 4 — токоподводящая ось; *б* — дисковый электрод
 с вращающимся кольцом: 1 — диск; 2 — кольцо;
 3 — изолирующие оболочки; 4 — токопроводы

Однако влияние краевого эффекта становится заметным в случае микроэлектродов, радиус которых порядка 10^{-3} см. Через микроэлектрод проходят очень маленькие по величине токи (10^{-10} А), поэтому работа с микроэлектродами требует использования специальных усилителей, помещенных в фарадеевскую клетку для минимизации шумов. Падение напряжения из-за сопротивления раствора в этом токовом диапазоне минимально. Кроме того, емкостные токи на электродах с очень маленькой площадью поверхности незначительны. По этим причинам они могут использоваться для измерения кинетики электродных реакций при скорости сканирования потенциала до 10^6 В/с или частоте квадратно-волновых импульсов 2000 Гц.

Обычно микроэлектроды имеют форму цилиндра, полусферы, полосы, кольца, диска, отверстия, сфероида или конуса. Величина тока в условиях стационарного состояния зависит от геометрии микроэлектрода, причем для одних электродов проявляется сферический эффект (например, для микрополусферического), а для других — краевой эффект (например, для микроцилиндрического и микрокольцевого).

Миро- и ультрамикроэлектроды широко используются для электрохимических исследований малых количеств раствора, их можно ввести непосредственно в живую клетку или в синаптическую щель для изучения процессов на клеточном уровне.

В условиях стационарного состояния толщина диффузионного слоя δ и ток I не зависят от времени. Такой ток наблюдается только на микроэлектродах, в то время как на макроэлектродах стационарные состояния могут установиться только при перемешивании раствора. Перемешивание может осуществляться при вращении дискового электрода или при использовании стационарного электрода в перемешиваемом растворе. В электроанализе главная цель перемешивания — увеличение эффективности накопления анализируемого вещества на поверхности электрода.

Вращающийся дисковый электрод (ВДЭ, рис. 4, б) — металлический диск малого размера, помещенный в изолирующий цилиндр большего размера. Обычно диск помещают в центре основания цилиндра. Цилиндр устанавливают на металлической оси, которую соединяют с электромотором. Ось мотора перпендикулярна основанию цилиндра и совпадает с его осью. С металлическим диском ось соединяют проводом, который контактирует с вращающимся кольцом, обеспечивающим бесшумный электрический контакт с электродом. Когда цилиндр вращается, раствор около его основания перемещается в азимутальном, радиальном и осевом направлениях. Соответствующая система координат приведена на рис. 5.

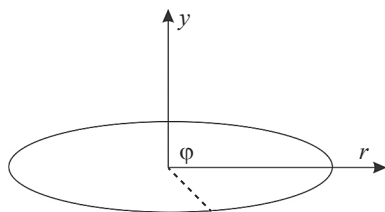


Рис. 5. Цилиндрическая система координат для вращающегося дискового электрода

Вблизи электрода образуется пограничный гидродинамический слой равномерной толщины, внутри которого происходит постепенное нарастание скорости движения жидкости. Массоперенос вещества в пограничном гидродинамическом слое осуществляется в результате конвективной диффузии, причем толщина пограничного диффузионного слоя, который лежит внутри гидродинамического слоя и в котором концентрация реагирующего на электроде вещества изменяется от значения c_0 в глубине раствора до значения c_1 у поверхности электрода, постоянна в любой точке. Это означает, что вращающийся дисковый электрод равнодоступен в диффузионном отношении (т. е. скорость диффузии одинакова в любой точке поверхности диска). Если скорость реакции на дисковом электроде лимитируется массопереносом, то плотность тока (в отсутствие миграции реагирующих ионов) одинакова по всей поверхности и равна (в А/м²):

$$i = 0,62 n F D^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{6}} (c_0 - c_1),$$

где ω — угловая скорость вращения электрода, рад/с; ν — кинематическая вязкость раствора, м²/с; D — коэффициент диффузии реагирующего вещества, м²/с; n — число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея; c_0 и c_1 — концентрации, моль/м³. Данное уравнение носит название уравнение Ле в и ч а. С ростом поляризации электрода концентрация c_1 падает до 0, и ток i достигает предельного диффузионного значения (i_d). Дисковый электрод не требует калибровки. Метод дискового электрода применим для процессов, скорость которых лимитируется диффузией; характерный их признак — прямая пропорциональность между i и $\omega^{1/2}$. Предел чувствительности дискового электрода при аналитических определениях в режиме классической вольтамперометрии — 10^{-10} моль/м³; в режиме «гидродинамической вольтамперометрии» (т. е. с модуляцией ω по синусоидальному закону и синхронным детектированием переменного тока) — 5×10^{-11} моль/м³; в режиме инверсионной вольтамперометрии — до 10^{-13} моль/м³.

С помощью метода дискового электрода можно определить скорость собственно электрохимической стадии i_k . Если i_d и i_k сравнимы по величине (случай смешанной кинетики), то из закона Левича следует:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0,62 n F D^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} c^* \omega^{\frac{1}{2}}}.$$

По экспериментальной зависимости i от ω определяют i_k . Метод дискового электрода также позволяет измерить скорость гомогенных химических реакций. Если, например, реакция протекает в две последовательные стадии: $A \xrightarrow{k_0} B$ (в объеме раствора, медленная), $B + ne^- \rightarrow C$ (на электроде, быстрая), то, измеряя зависимость i от ω , можно определить константу скорости реакции k_0 . Дисковый электрод широко применяется также в исследованиях коррозии металлов, в гидродинамике, аналитической химии. Важнейшая разновидность дискового электрода — вращающийся дисковый электрод с кольцом. Он состоит из диска и кольца, которые электрически независимы друг от друга, так как разделены узкой изолирующей прослойкой, а механически представляют единое целое и вращаются вокруг общей оси (рис. 4, б). Поверхности диска и кольца лежат в одной плоскости. При вращении продукты реакции, образующиеся на диске, переносятся с потоком жидкости к кольцу и могут быть обнаружены на нем по электрохимическим реакциям окисления или восстановления. Если продукт реакции устойчив, то отношение тока на кольце к току на диске (коэффициент эффективности) не зависит от скорости вращения и определяется только радиусом диска и внутренним и внешним радиусами кольца. Если же продукт реакции нестойкий (например, исчезает в ходе реакции с компонентами раствора), то это отношение тем меньше, чем больше константа нестойкости и чем меньше скорость вращения электрода. Метод вращающегося дискового электрода с кольцом используется для исследования механизма сложных многостадийных электродных

процессов; для измерения времени жизни нестойких промежуточных продуктов; для исследования процессов адсорбции.

В электроаналитической химии для определения следов тяжелых металлов применяются вращающийся дисковый электрод, покрытый тонкой ртутной пленкой, и вращающийся дисковый стеклоуглеродный электрод.

Поток раствора в так называемых проточных ячейках (англ. *flow-cell*) может поддерживаться с помощью центробежных или перистальтических насосов (рис. 6). Наиболее благоприятное соотношение между средней толщиной δ и скоростью потока раствора реализуется в системе стенка — сопло, в которой поток раствора, вытекающий из насоса, направлен перпендикулярно поверхности стационарного дискового электрода. В такой системе ток пропорционален скорости потока раствора. Изменение концентрации исследуемого вещества в потоке вызывает аналитический отклик.

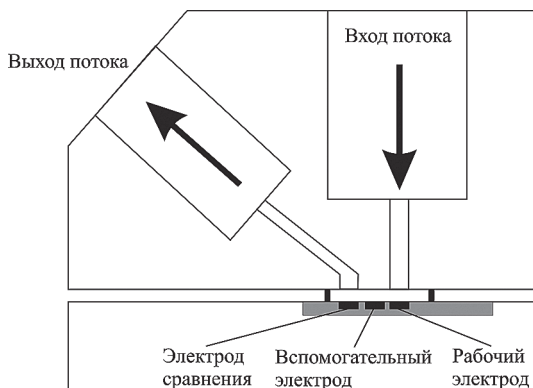


Рис. 6. Схема проточной ячейки

Химически модифицированные электроды

Существует множество различных экспериментальных способов приготовления электродов с модифицированными поверхностями. Наиболее широко распространены методы, основанные

на иммобилизации некоторых соединений или определенных химических групп на поверхности металлического проводника. Эти соединения называются модификаторами. Их роль заключается в химическом взаимодействии с определяемым веществом, в изменении скорости электродной реакции и в изменении электропроводности чувствительного слоя электрода. Иммобилизация может быть осуществлена различными способами, например, с помощью адсорбции, химической реакции или при формировании пленки полимера. Примеры иммобилизации: адсорбция хингидрона, триоктипфосфиноксида, полиакрил-амидоксима, малахитового зеленого, оксихинолина, ограниченных комплексов металлов, например, никеля или кобальта, наночастиц на стеклоуглеродных электродах; ковалентная пришивка замещенных силанов или порфиринов металлов на химически окисленной поверхности углеродных электродов; осаждение пленки нафтона с эфиром дициклогексил-18-краун-6 на стеклоуглеродном электроде. Изменение модифицирующего слоя может привести к предварительному концентрированию соединения на электроде, или к электрокатализу, или же к повышению селективности. Модифицированные электроды при предварительном концентрировании образуют с анализируемыми веществами соединения за счет реакций комплексообразования или ионного обмена либо экстракции. Во всех случаях информацию о концентрации анализируемого элемента получают из токов восстановления или окисления комплексов, ионных ассоциатов или экстрактов, образующихся на стадии предварительного концентрирования. Модификация электрода может быть проведена или предварительно, или *in situ*.

В последнем случае поверхностно-активный лиганд добавляют к анализируемому раствору и комплекс адсорбируется на поверхности электрода. В инверсионной вольтамперометрии предварительно модифицированные электроды можно использовать неоднократно, но после каждого измерения такие электроды необходимо регенерировать. Их готовят в растворе модификатора, затем промывают и погружают в анализируемый раствор для накопления определяемого вещества. После этого электрод

помещают в вольтамперометрическую ячейку для проведения измерения. В самом простом случае электродная реакция определяемого вещества протекает на поверхности электрода без разрушения пленки модификатора. В большинстве случаев электрод необходимо регенерировать путем удаления анализируемого соединения из модифицирующей пленки в отдельном растворе, но в наиболее ответственных случаях электрод следует отполировать и проводить модификацию его поверхности перед каждым измерением. Такая процедура ограничивает аналитическое применение твердых модифицированных электродов. Вместо этого модификатор можно добавить к углеродной пасте, поскольку активную поверхность электродов данного типа легко воспроизвести механически.

Электрокаталитические модифицированные электроды содержат иммобилизованные медиаторы электронного переноса. Они ускоряют электродные реакции, которые контролируются кинетикой переноса электронов на голой поверхности электрода. Перенос заряда происходит между закрепленным на электроде медиатором и растворенным веществом в ходе неосложненной редокс-реакции. Катализатор вновь восстанавливается в ходе быстрой и обратимой электродной реакции. Для этого он должен контактировать с поверхностью электрода. Если медиатор адсорбирован в виде монослоя, то он малоустойчив из-за растворения в растворе электролита. Лучше всего включить его в пленку полимера. Кроме того, микрокристаллы нерастворимых катализаторов, типа фталоцианина кобальта, можно закрепить механически на поверхности пропитанного парафином графитового электрода. Электрокаталитические электроды и сенсоры на их основе используются в вольтамперометрии для определения концентраций неорганических и органических веществ, таких как H_2O_2 , NO_2^- , SCN^- , As^{3+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Fe(III) и Fe(II) , гидразин, цистеин, глутатион, тиол, спирт, фенол, аскорбиновая кислота, допамин, холестерин, NADH , ферроксин, гемоглобин и инсулин. Их стабильность и воспроизводимость зависят от того, может ли медиатор быть полностью восстановлен или нет. Химически модифицированные электроды,

восприимчивые к пероксиду водорода, широко используются как чувствительный элемент разного рода биосенсоров, в которых иммобилизованные на электроде ферменты класса оксидаз катализируют окисление аналита с выделением H_2O_2 .

Модифицированные полимерами электроды изготавливают осаждением раствора полимера (например, нафiona) на твердой поверхности электрода с последующим испарением растворителя или электрополимеризацией мономера (например, анилина или пиррола). Пленка полимера является электронным или ионным проводником, либо смешанным электронным и ионным проводником. Пленки первого типа применяются для получения селективных покрытий, которые служат для предотвращения нежелательных матричных эффектов на поверхности электрода. Электрохимические реакции в пленках смешанного типа зависят от целого ряда физико-химических факторов, таких как распределение растворителя и ионов между полимером и электролитом, транспорт ионов в объеме полимера, распределение редокс-форм в полимере и перенос электронов между ними, а также от гетерогенной стадии переноса заряда между электродом и пленкой полимера. Часто пленка полимера используется как матрица для электрохимического синтеза модификатора *in situ*, например, металлических наночастиц.

Электрод сравнения. Измерение равновесных электродных потенциалов

Электрод, относительно которого производится измерение потенциала, называется электродом сравнения. В качестве электродов сравнения используют водородный, хлоридсеребряный (хлорсеребряный), каломельный и некоторые другие электроды. Во всех случаях потенциал электрода сравнения является постоянным и не зависит от состава раствора; согласно международному соглашению потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю. Конечно, в действительности этот потенциал не равен нулю, но его значение нам неизвестно. Поэтому

определение потенциала любого электрода с помощью стандартного водородного электрода имеет относительный характер; мы определяем его по отношению к условно принятому за нуль значению стандартного водородного потенциала ($E_{\text{свэ}}$), т. е. $E_{\text{свэ}} = 0$. Однако на практике его применение представляет трудности. Поэтому в большинстве экспериментов предпочтение отдается электродам второго рода. Эти электроды должны удовлетворять следующим критериям:

1) быть химически и электрохимически обратимыми, т. е. потенциал электрода должен соответствовать уравнению Нернста и не изменяться во времени;

2) потенциал должен оставаться практически постоянным при протекании через электрод малых токов и полностью восстанавливаться после прекращения протекания малого тока (т. е. электрод не должен поляризоваться);

3) температурный коэффициент потенциала должен быть малым.

На сегодняшний день нет электродов сравнения, которые имели бы все эти свойства, в то же время нужно учесть, что некоторые электроды очень близки к идеальному поведению.

Обычно в качестве электродов сравнения применяют электроды второго рода, а именно металлический электрод, погруженный в раствор электролита, содержащий соль этого металла и известную концентрацию аниона, образующего труднорастворимую соль с металлом. Кроме электродов второго рода в некоторых специальных случаях применяются другие системы сравнения. В классической двухэлектродной полярографии Гейровского большой деполяризующийся ртутный электрод с постоянным потенциалом сравнения служит в качестве противоиэлектрода. При потенциометрических измерениях используется двухэлектродная конфигурация, а в вольтамперометрии и современных вариантах полярографии — трехэлектродная, в которой в качестве электродов сравнения обычно используются электроды второго рода или металлическая проволока (например, платиновая). В последнем случае потенциал металлической проволоки может

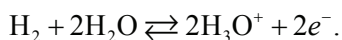
быть постоянным в течение эксперимента, однако он не является измеримым и не соответствует вышеупомянутым критериям для реальных электродов сравнения. Поэтому такой электрод называется псевдоэлектродом сравнения.

Для устранения мешающих факторов всегда следует отделять электрод сравнения от раствора электролита электрохимической ячейки. Это можно осуществить с помощью диафрагмы. Чтобы предотвратить загрязнение раствора электролита в электрохимической ячейке раствором электролита из электрода сравнения, можно использовать второй солевой мостик. Во втором мостике в некоторых случаях может содержаться тот же самый раствор электролита, что и в электрохимической ячейке, однако он может отличаться от раствора в одной из половинок ячейки или в обеих. Раствор электролита в солевом мостике следует выбирать так, чтобы он не оказывал влияния как на электролит электрода сравнения, так и на раствор аналита.

Диафрагма отделяет два раствора друг от друга. Если растворы содержат различные электролиты или имеют разную концентрацию одного и того же электролита, то наблюдается диффузия ионов из одного раствора в другой. Это приводит к возникновению разности потенциалов, которая называется диффузионным потенциалом, причем его величина зависит от состава раствора. В идеальном случае диффузионный потенциал должен иметь очень малое постоянное значение, чтобы минимизировать ошибки при измерении.

Стандартный водородный электрод

Стандартный водородный электрод — первичный стандарт в электрохимии (рис. 7). В его основе лежит следующее обратимое равновесие:



Стандартный водородный электрод состоит из платиновой проволоки или платиновой пластинки, покрытых платиновой чернью (т. е. платинированных), и раствора электролита,

содержащего ионы водорода. Водород обычно непрерывно барботирует через раствор. Разность потенциалов такого электрода равна:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{f_{\text{H}_2}} = \Delta E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\sqrt{f_{\text{H}_2}}}.$$

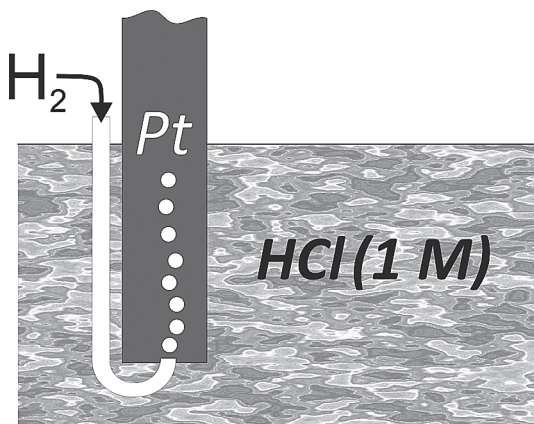


Рис. 7. Стандартный водородный электрод

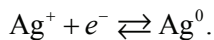
Стандартными условиями являются следующие: $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ и $f_{\text{H}_2} = 1$ (летучесть водорода при стандартных давлении и температуре). По определению, потенциал этого электрода при всех температурах равен нулю.

Стандартный водородный электрод позволяет выполнять очень точные измерения, однако соблюдение требуемых условий ограничивает его использование. Например, водород должен иметь очень высокую чистоту, особенно в присутствии O_2 , H_2S , AsH_3 , SO_2 , CO и HCN , поскольку эти газы отравляют платиновый электрод. На потенциал электрода влияют также присутствие редокс-систем и другие факторы.

Приведенные факты позволяют понять, что стандартный водородный электрод потерял практическую важность, однако до сих пор выполняет роль первичного стандарта.

Электроды первого рода как электроды сравнения

Как указывалось ранее, электроды первого рода представляют собой металлическую проволоку, помещенную в раствор, содержащий катион металла проволоки и индифферентный электролит. Потенциал такого электрода зависит от концентрации растворенного катиона, поэтому такой электрод можно использовать в качестве индикаторного для определения количества этого катиона. Однако если концентрация катиона в процессе измерений остается постоянной, то и потенциал такого электрода практически не изменяется. Данный факт лежит в основе применения электродов первого рода в качестве электродов сравнения, преимущественно в органических безводных растворителях. Для примера рассмотрим электрод, состоящий из серебряной проволоки, опущенной в стеклянный корпус с полиэлектролитной мембраной, заполненный 0,1 М раствором тетрабутиламмония перхлората (ТБАП, индифферентный электролит) и 0,01 М раствором нитрата серебра в ацетонитриле (Ag/Ag⁺-электрод). Водосодержащие электроды сравнения при использовании в апротонных средах имеют ряд недостатков: во-первых, на границе раздела жидкостей возникает диффузионный потенциал, который искажает измерение и установление потенциала ячейки; во-вторых, вытекающая из электрода вода загрязняет рабочий раствор; в-третьих, электролит, например KCl, растворимый в воде и нерастворимый в ацетонитриле, в процессе использования осаждается на мембране, разделяющей жидкости, что также приводит к искажению потенциала. Ag/Ag⁺-электрод лишен этих недостатков, его можно использовать в апротонных средах — ацетонитриле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, тетрагидрофуране и т. д. Основным недостатком такого электрода является необходимость его заполнения свежеприготовленным раствором нитрата серебра перед каждой новой серией измерений, так как нитрат серебра постепенно восстанавливается и его концентрация самопроизвольно уменьшается, что приводит к искажению потенциала электрода. Электродная реакция имеет вид



Потенциал Ag/Ag^+ -электрода относительно стандартного водородного электрода описывается выражением

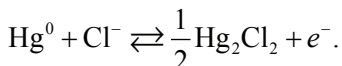
$$E = E_c^{\theta'}(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+},$$

где $E_c^{\theta'}(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ — формальный потенциал.

Электроды второго рода как электроды сравнения

Каломельный электрод был предложен Оствальдом в 1890 г. Это электрод второго рода. Как электрод сравнения с известным, точно установленным и хорошо воспроизводимым потенциалом, он остается важным и сегодня. В самом простом случае отдельную каплю ртути помещают в тонкую трубку, заполненную хлоридом ртути (I) (каломелью Hg_2Cl_2). Отличие другой конструкции в том, что стеклянную трубку заполняют каломельной пастой ртути и раствором хлорида калия.

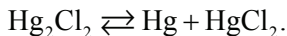
Каломельная паста контактирует с раствором хлорида калия, имеющим постоянную активность. Обычно используется насыщенный раствор хлорида калия, причем в пасту добавляют дополнительно твердый хлорид калия. В этом случае электродная реакция может быть записана следующим образом:



Потенциал этого электрода относительно стандартного водородного электрода описывается выражением

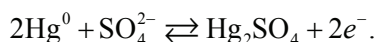
$$E = E^0(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Потенциал каломельного электрода зависит от температуры. Проблема в том, что в насыщенном растворе хлорида калия при температурах выше 35°C протекает реакция диспропорционирования:



При охлаждении электрода обратная реакция протекает очень медленно, так что наблюдается гистерезис потенциала электрода. Этот факт является причиной, почему каломельный электрод рекомендуют использовать только при относительно низких температурах, максимум до 70 °С. Самый маленький температурный коэффициент — у каломельного электрода с концентрацией KCl 0,1 моль/л, однако с насыщенным каломельным электродом проще работать.

Другой электрод второго рода, содержащий ртуть, — ртутно-сульфатный электрод $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Его принципиальная конструкция та же самая, что и у каломельного электрода. Раствор электролита содержит или сульфат калия в определенной концентрации, или серную кислоту. Электродная реакция имеет вид



Потенциал электрода соответствует выражению

$$E = E^0(\text{Hg}/\text{HgSO}_4) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Ртутно-сульфатный электрод с серной кислотой в качестве раствора электролита применяется как электрод сравнения в растворах, содержащих серную кислоту.

Ртутно-оксидный электрод. Обычно электроды металл/оксид металла используются в системах с высокой основностью. Эти электроды дают отклик на изменение pH раствора электролита, аналогично водородному электроду. Их можно рассматривать как особый вид электродов второго рода, поскольку ионы кислорода находятся в равновесии.

Формальный потенциал электрода $E_c^{\theta'}(\text{Hg}, \text{HgO})$ равен 0,9258 В. Из-за относительно высокой растворимости гидроксида ртути использование ртутно-оксидного электрода ограничено сильно щелочными растворами. Конструкция электрода подобна конструкции каломельного электрода с щелочным раствором

электролита (например, с насыщенным $\text{Ca}(\text{OH})_2$) вместо хлорида калия.

Хлоридсеребряный электрод. Этот электрод второго рода наиболее часто используется в качестве электрода сравнения на практике, поскольку его конструкция очень простая, потенциал хорошо воспроизводим, и он не содержит ртути. Обычно электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра, полученным термическим или электрохимическим путем. Полученный электрохимически слой хлорида серебра более тонкий, чем слой, полученный термически. По конструкции коммерчески доступный хлоридсеребряный электрод подобен каломельному электроду (рис. 8).

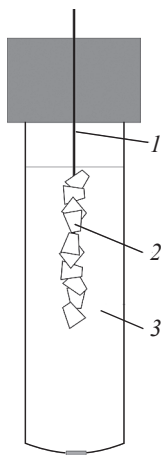
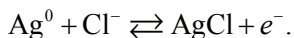


Рис. 8. Типичная конструкция хлоридсеребряного электрода сравнения:

- 1 — серебряная проволока;
- 2 — кристаллы хлорида серебра;
- 3 — раствор хлорида калия

Поскольку электроды сравнения, основанные на системе серебро/хлорид серебра, могут быть очень небольшого размера, то они часто используются в микросистемах. Раствор электролита в этих электродах сравнения — обычно раствор хлорида калия (насыщенный или 3 моль/л) и только в редких случаях — раствор хлорида натрия или лития. При этом электродная реакция имеет вид



Потенциал электрода зависит от активности хлорид-ионов в растворе:

$$E = E_c^{\theta'}(\text{Ag}/\text{AgCl}) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Хлоридсеребряный электрод сравнения имеет большее преимущество, чем каломельный электрод, поскольку позволяет проводить измерения при повышенных температурах. На основе хлоридсеребряных электродов разработаны специальные устройства для измерений в водных растворах при высоких температурах и при изменяющемся давлении.

pH-чувствительные электроды сравнения

pH-чувствительные электроды также можно использовать в качестве систем сравнения, включающих буферный раствор с постоянным и хорошо известным значением pH. Стекланный электрод редко используется в качестве электрода сравнения, поскольку для его работы необходимы два электрода сравнения, и потенциал электрода не остается постоянным из-за изменения потенциала асимметрии. Это вынуждает проводить частую стандартизацию такого электрода сравнения.

В качестве альтернативы можно использовать хингидронный электрод, действие которого основано на участии ионов водорода в электрохимически обратимой редокс-реакции между *n*-бензохиноном (хиноном) и гидрохиноном. Конструкция электрода очень простая: металлическую проволоку из благородного металла, обычно платины, помещают в раствор, содержащий кристаллы хингидрона. При pH < 9 потенциал этого электрода зависит от pH раствора:

$$E(25\text{ }^{\circ}\text{C}) = E^0(\text{хингидрон}, \text{H}_3\text{O}^+) - 0,0592 \text{ pH}.$$

При высоких значениях pH потенциал возрастает, так как гидрохинон является двухосновной кислотой и диссоциация по первой и второй ступени влияет на потенциал электрода. С другой стороны, гидрохинон — восстановитель и на воздухе протекает

реакция окисления, скорость которой существенно возрастает с увеличением $\text{pH} > 8$. Это ограничивает значения pH буферных растворов. При соблюдении оптимальных условий потенциал электрода устанавливается в пределах нескольких секунд и достигает значений, отличающихся от теоретического значения лишь на несколько микровольт. В справочной литературе можно найти формальные и электродные потенциалы хингидронного электрода при различных температурах и при различных значениях pH . Этот электрод применяют также в растворах, содержащих фтороводородную кислоту, и в некоторых органических растворителях (метанол, этанол, *n*-бутанол, ацетон, муравьиная кислота). При применении хингидронного электрода в органических растворителях необходимо учитывать различную растворимость каждого из компонентов редокс-пары.

Внутренние стандарты потенциала

Стандартный водородный электрод — универсальный электрод сравнения в водных растворах. К сожалению, не существует универсального электрода сравнения для неводных растворов. При использовании электродов сравнения с водным раствором электролита, подобных каломельному или хлоридсеребряному электроду, неизвестен потенциал жидкостного соединения, который влияет на результаты измерений. Имеется большое число работ, в которых сделаны попытки найти редокс-пары, потенциал которых не зависит от природы растворителя. Наиболее успешные результаты получены для комплексных соединений, содержащих лиганды большого размера, например ферроцена (*fc*) и его производных. Хорошо изученная одноэлектронная редокс-пара ферроцен (*fc*)/ферроцений-ион (*fc*)⁺ (*fc*/*fc*⁺) в настоящее время широко используется в качестве системы сравнения при исследованиях методом циклической вольтамперометрии в органических растворителях, имеющих высокое сопротивление. Типичная концентрация ферроцена в растворе — между 0,5 ммоль/л и 1 ммоль/л. Ферроцен можно использовать и в водных средах при строго контролируемых условиях. При интегрировании циклических вольтамперограмм систему ферроцен/ферроцений в органических

средах с высоким сопротивлением можно использовать не только для измерения потенциалов, но и для оценки нескомпенсированного сопротивления. Если ферроцен используется в качестве внутреннего стандарта потенциала в циклической вольтамперометрии, то за формальный потенциал пары fc/fc^+ принимают средний потенциал пиков, который является потенциалом сравнения. Характеристические потенциалы других вольтамперометрических сигналов измеряют относительно формального потенциала пары fc/fc^+ . Конечно, внутренний стандарт должен быть инертен по отношению к другим редокс-системам в исследуемом растворе. Декаметилферроцен более гидрофобен, чем ферроцен, и его формальный потенциал в различных растворителях меньше зависит от свойств растворителя. Поэтому он является очень хорошим стандартом потенциала.

Псевдоэлектроды сравнения

Псевдоэлектроды сравнения — это электроды, которые используются как электроды сравнения при потенциостатических измерениях с трехэлектродными ячейками, но не обладают свойствами «реальных» электродов сравнения, т. е. они не являются неполяризуемыми и не имеют термодинамически установленного потенциала, который не зависит от состава электролита в ячейке. Однако такие электроды, обычно в виде металлической проволоки из платины или золота, могут использоваться в качестве электродов сравнения при условии, что их потенциал установлен с помощью внутреннего стандарта. Несколько хуже, если потенциал псевдоэлектрода сравнения установлен относительно обычного электрода сравнения в специальном эксперименте. Он надежен только тогда, когда можно убедиться, что потенциал псевдоэлектрода сравнения одинаков в обоих растворах — при его калибровке и в эксперименте. Так как псевдоэлектрод сравнения помещают непосредственно в раствор электролита, то импеданс ячейки обычно имеет малое значение (нет солевого мостика, жидкостных потенциалов и т. д.), что желательно для устойчивой работы потенциостата.

Электролиты

Электрохимическая ячейка состоит из двух электронных проводников (электроды), соединенных между собой через внешнюю цепь (металлический проводник), и ионного проводника (электролит). Разделяющий электроды раствор должен быть электронным изолятором, чтобы предотвратить короткое замыкание между электродами. В принципе в качестве электролитов могут использоваться вещества во всех трех физических состояниях: твердые, жидкие и газообразные. Твердые электролиты, например RbAg_4I_5 , применяются в специальных исследованиях с использованием твердотельных электрохимических ячеек, а также в датчиках на газы типа кислорода, водорода, диоксида серы, диоксида углерода и в ион-селективных электродах. Жидкие электролиты представляют собой растворы ионных солей, кислот и оснований или расплавов ионных солей. Газообразные электролиты — некоторые ионизированные пары, причем газы, которые имеют смешанную электронную и ионную проводимость, являются плохими изоляторами. В аналитической электрохимии в качестве электролитов обычно используются растворы.

В основе ионной проводимости лежит подвижность ионов. В жидких электролитах она является следствием трехмерных случайных движений ионов. Характеристика случайного движения иона — среднее расстояние x , которое равно нулю, однако среднее квадратичное расстояние x^2 пропорционально времени. Из-за движения ионов их концентрация одинакова во всем объеме электролита в отсутствие электрического поля. Под влиянием некоторой силы, например электрического поля, ионы приобретают вектор скорости в направлении силы. Обычная, или электрохимическая, подвижность равна скорости движения ионов под действием единицы электрического поля.

Любой электролит содержит по крайней мере два типа ионов с противоположными зарядами. В жидкостях все ионы подвижны и вносят вклад в электропроводность, при условии, что они не образуют между собой ионных пар. В электроаналитической

химии наиболее часто используемые электролиты — растворы ионов.

Имеются две категории растворителей: амфипротные, которые могут присоединять и отдавать протоны, и апротонные, которые не принимают и не отдают протоны. Растворители можно также классифицировать в соответствии с их протогенными или протолитическими свойствами, относительной диэлектрической проницаемостью или полярностью. Молекулы полярных растворителей имеют постоянный дипольный момент. В электрическом поле они ориентируются вдоль поля навстречу ему. В некоторых молекулах растворителей электрическое поле может индуцировать возникновение дипольного момента. Следовательно, электрическое поле в растворителе меньше, чем в вакууме. Уменьшение электрического поля пропорционально эмпирической константе, которая называется диэлектрической проницаемостью растворителя. Диэлектрическая проницаемость уменьшается с увеличением температуры, высокая температура ускоряет случайное движение дипольных молекул и нарушает их ориентацию в электрическом поле. Диэлектрическая проницаемость растворителей определяет растворимость электролитов. Процесс растворения, при котором ионы окружаются диполями растворителя (этот процесс в общем случае называется *сольватацией*, а если растворителем является вода, то — *гидратацией*), связан с их выходом из кристаллической решетки и с ее разрушением при растворении. Стабильность сольватированных и гидратированных ионов зависит от энергии ион-дипольного взаимодействия.

Водные растворы электролитов

Дважды дистиллированная вода может использоваться в большинстве исследований, но для анализа следовых количеств необходима дополнительная очистка воды от всех ионов и мешающих органических веществ, что достигается пропусканием воды через каскад специальных фильтров, катионо- и анионообменные колонки, которые чаще всего объединены в один автоматический

прибор для водоподготовки. Сопротивление деионизованной воды должно быть $18,2 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Индифферентные электролиты, которые удовлетворяют общим требованиям, — это неорганические соли (например, KCl , KNO_3 , K_2SO_4 , NaCl , NaClO_4 , NaNO_3 и NH_4Cl), минеральные кислоты и основания (например, HCl , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , KOH , NaOH и NH_3) и буферные растворы (например, боратные, цитратные, дигидро- и гидрофосфатные и т. д.). Способность анионов к образованию комплексов с ионами металлов может влиять на селективность вольтамперометрических измерений. Это используется для маскировки мешающих ионов при добавлении маскирующих агентов к раствору электролита (например, полидентатных лигандов). Гидролизом катионов можно управлять при добавлении кислоты или основания к раствору. Следовательно, состав электролита подбирают таким, чтобы он соответствовал целям эксперимента.

Неводные растворы электролитов

Спирты. Свойства спиртов подобны свойствам воды, но они лучше растворяют органические соединения. Кроме неорганических солей и оснований (NaClO_4 , LiCl , NH_4Cl и KOH), хорошие индифферентные электролиты для спиртов — тетраалкиламмониевые соли: перхлорат тетра-изо-амиламмония (ТИААП), тетрафенилборат тетра-изо-амиламмония (ТИААТФБ), тетра-изо-амилборат тетра-изо-амиламмония (ТИАА-ТИАБ), перхлорат тетрабутиламмония (ТБАП), хлорид тетрабутиламмония (ТБАХ), бромид тетрабутиламмония (ТБАБ), иодид тетрабутиламмония (ТБАИ), тетрафенилборат тетрабутиламмония (ТБАТФБ), перхлорат тетраэтиламмония (ТЭАП), хлорид тетраэтиламмония (ТЭАХ), бромид тетраэтиламмония (ТЭАБ), иодид тетраэтиламмония (ТЭАИ), нитрат тетраэтиламмония (ТЭАН), пикрат тетраэтиламмония (ТЭАПк) и бромид тетраметиламмония (ТМАБ). Рекомендуемый электрод сравнения — $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{тв})$, LiCl , насыщенный в этаноле ($E = 0,143 \text{ В}$ относительно стандартного водородного электрода).

Кислоты. Уксусная кислота, уксусный ангидрид, муравьиная кислота и метансульфоновая кислота иногда применяются для титрования слабых оснований, но очень редко в полярографии и вольтамперометрии. Индифферентные электролиты: неорганические соли и кислоты (LiCl , KCl , NaClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, HCl , HClO_4 и H_2SO_4). Лучший электрод сравнения — редокс-пара ртуть/каломель: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв})|\text{LiCl}(\text{тв})|\text{уксусная кислота}$ с потенциалом $-0,055$ В относительно водного насыщенного каломельного электрода. Кроме того, в качестве электрода сравнения можно использовать редокс-пару серебро/серебро(I): $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{тв})$, 1 моль/л LiClO_4 в уксусной кислоте ($E = 0,350$ В относительно стандартного водородного электрода).

Амины. Пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), этилендиамин ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), гексаметилтриамидофосфат ($[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}]_3\text{PO}$) и морфолин (тетрагидро-1,4-оксазин, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$) — основные растворители, которые применяются для катодного восстановления ионов металлов на ртутном, платиновом и графитовом электродах. Они образуют кислотно-основные аддукты Льюиса с ионами металлов и растворяют соли щелочных, щелочноземельных, редкоземельных и переходных металлов, металлоорганические соединения и некоторые органические соединения. В качестве индифферентных электролитов используются те же соли, что и со спиртовыми растворителями: соли лития, натрия, аммония, тетраалкиламмониевые соли и т. д. Лучшие электроды сравнения: $\text{Ag}|1 \text{ моль/л } \text{AgNO}_3$ в $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($E = 0,09$ В относительно водного насыщенного каломельного электрода), $\text{Ag}|0,01 \text{ моль/л } \text{AgNO}_3$, $0,5 \text{ моль/л } \text{NaClO}_4$ в $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}]_3\text{PO}$ и $\text{Zn}(\text{Hg})(\text{тв})|\text{ZnCl}_2(\text{тв})|0,25 \text{ моль/л } \text{LiCl}$ в $(\text{H}_2\text{NCH}_2)_2$ ($E = -1,1$ В относительно водного насыщенного каломельного электрода).

Эфиры. Эфиры — хорошие растворители для органических соединений, однако они имеют довольно низкую диэлектрическую проницаемость и, следовательно, весьма высокое сопротивление растворов. Они электрохимически инертны и обладают достаточно широким диапазоном рабочих потенциалов, который ограничен разложением электролитов или

окислением ртути. В вольтамперометрии используются следующие эфиры: тетрагидрофуран, 1,2-диметоксиэтан, 1,2-эпоксипутан, 1,4-диоксан и диэтиловый эфир. Наиболее удобные индифферентные электролиты: LiClO_4 , NaClO_4 и ТБАП. Электроды сравнения: $\text{Ag}|\text{AgClO}_4(\text{тв})|0,3 \text{ моль/л } \text{LiClO}_4 \text{ в } \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(\text{тв})|0,1 \text{ моль/л ТБАП в } (\text{H}_3\text{COCH}_2)_2$ ($E = 0,627 \text{ В}$ относительно водного насыщенного каломельного электрода).

Нитрилы. Ацетонитрил H_3CCN является наиболее известным представителем этого класса. Это превосходный растворитель для многих полярных или ионных органических соединений, а также для некоторых неорганических солей, но не для насыщенных углеводородов и NaCl . Ацетонитрил электрохимически инертен и имеет довольно высокую диэлектрическую проницаемость. Лучшие электролиты в ацетонитриле — LiClO_4 , NaClO_4 , ТБАТФБ, тетрафенилборат тетраэтиламмония, ТИААТФБ, ТБАП, ТЭАП и минеральные кислоты. Лучшие электроды сравнения: $\text{Ag}|0,1 \text{ моль/л } \text{AgNO}_3||0,1 \text{ моль/л } \text{NaClO}_4$ ($E = 0,3 \text{ В}$ относительно водного насыщенного каломельного электрода). Диапазон рабочих потенциалов очень широк: на платиновом электроде в растворе LiClO_4 он находится в пределах от $+2,4$ до $-3,5 \text{ В}$ относительно Ag/AgNO_3 . Электрохимические свойства других нитрилов, таких как пропионитрил ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$), фенилацетонитрил ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$), изобутиронитрил $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCN}]$, бензонитрил и акрилонитрил, очень похожи на свойства ацетонитрила.

Амиды. Диэлектрическая проницаемость низкомолекулярных N-метилзамещенных амидов больше, чем у воды. Наиболее широко используемый растворитель этой группы — диметилформамид ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$). Он хорошо растворяет полярные и неполярные органические соединения и неорганические перхлораты. Обычно используемые индифферентные электролиты — NaClO_4 , ТБАП, ТБАТФБ, ТЭАП и ТБАИ. Диапазон рабочих потенциалов на платиновом электроде в растворе ТБАП охватывает область от $+1,5$ до $-2,5 \text{ В}$ относительно водного НКЭ. Рекомендуемый электрод сравнения: $\text{Cd}(\text{Hg})(\text{тв})|\text{CdCl}_2(\text{тв}), \text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{тв}), \text{NaCl}|\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Другие члены этой группы — диметил-

ацетамид ($\text{H}_3\text{CCON}(\text{CH}_3)_2$), N-метилформамид (HCONHCH_3), N-метилацетамид ($\text{H}_3\text{CCONHCH}_3$) и формамид (HCONH_2). Все амиды имеют похожие электрохимические свойства.

Диметилсульфоксид — полярная жидкость, в которой растворяются многие органические и неорганические соединения. Спирты, альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры, гетероциклические и ароматические соединения, иодиды, бромиды, хлориды, перхлораты и нитраты хорошо растворяются в ней, но парафины, высшие спирты, фториды, сульфаты и карбонаты не растворяются. Имеется большой выбор индифферентных электролитов, среди которых наиболее часто применяются NaClO_4 , LiCl , NaNO_3 , KClO_4 и перхлораты тетраалкиламмония. Диапазон рабочих потенциалов для ртути в растворе ТБАП очень удобен для изучения процессов восстановления. Пределы рабочей области от +0,3 до -2,7 В относительно водного насыщенного каломельного электрода. Ионы щелочных металлов восстанавливаются в диапазоне потенциалов от -1,8 до -2,2 В относительно водного насыщенного каломельного электрода. Обычно используемый электрод сравнения: $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{тв}), \text{KCl}(\text{тв})|(\text{H}_3\text{C})_2\text{SO}$ ($E = 0,3$ В относительно водного насыщенного каломельного электрода).

Метиленхлорид (CH_2Cl_2) является очень хорошим растворителем для металлоорганических соединений, но его диэлектрическая проницаемость довольно низкая. При использовании ТБАП в качестве индифферентного электролита доступный диапазон рабочих потенциалов находится между +1,8 и -1,7 В относительно водного НКЭ для платинового электрода. CH_2Cl_2 — апротонный и очень слабо координирующий растворитель, не проявляющий свойств основания Льюиса, поэтому лучшими индифферентными электролитами в метиленхлориде при использовании платинового электрода являются соли тетраakis(пентафторфенил)бората. Метиленхлорид — очень удобная среда для вольтамперометрических измерений при изучении металлопорфиринов и катион-радикалов ароматических углеводородов. Поэтому содержание воды в растворителе должно быть минимальным.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Термодинамика электродных процессов

Стандартный электродный потенциал и константа реакции окисления-восстановления

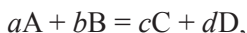
В условиях электрохимического анализа измерение аналитического сигнала практически всегда сопровождается отклонением электрохимической системы от равновесия. Однако при прохождении через раствор бесконечно малых токов этим отклонением можно пренебречь и рассматривать электроды как находящиеся в равновесии с окружающим раствором.

Если электрохимическая система является термодинамически обратимой при постоянных температуре и давлении, то уменьшение свободной энергии Гиббса определяется выражением (второе начало термодинамики):

$$-\Delta G = nFE,$$

где n — число электронов, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея; E — разность потенциалов между электродами (электродвижущая сила, ЭДС).

Для реакции, записанной в общем виде:



изменение свободной энергии равно разности между химическими потенциалами реагентов и продуктов реакции. Эта разность представляет собой алгебраическую сумму химических потенциалов. Химический потенциал (μ_i) определяется как

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$$

Изменение свободной энергии равно:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^i \mu_i^0 + RT \ln \Pi,$$

$$\Pi = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b},$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал; a_i — активность вещества; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,3143 Дж/моль · К; T — абсолютная температура, К.

В условиях равновесия $\Delta G = 0$, тогда

$$-\sum_{i=1}^i \mu_i^0 = RT \ln K.$$

В случае равновесия величина Π включает равновесные активности и представляет собой константу равновесия реакции (K). Суммируя стандартные химические потенциалы реагентов и продуктов реакции, можно определить изменение свободной энергии Гиббса реакции в стандартных условиях (ΔG^0):

$$\Delta G = -RT \ln K.$$

Подставив выражение для свободной энергии Гиббса в стандартных условиях, получаем:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \Pi.$$

Выразив ΔG из предыдущего равенства, получаем уравнение Нернста:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \Pi.$$

В частности, для электродной полуреакции



уравнение Нернста можно записать в виде

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Если температура раствора равна 25 °С, то уравнение принимает вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ок}}}{a_{\text{Ред}}}.$$

На практике активности обычно заменяют на концентрации, так как в разбавленных растворах они приближенно равны последним.

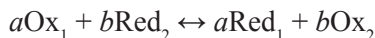
Измеряемая величина ЭДС численно равна разности двух электродных потенциалов. Электродные потенциалы всегда рассматривают относительно электрода сравнения. Для вычисления электродных потенциалов применяют водородную шкалу, в которой за нуль принят потенциал стандартного водородного электрода с активностью ионов водорода в растворе, равной единице, и давлением водорода, равным 0,1013 МПа.

Таким образом, потенциал электрода определяется как ЭДС элемента, одним из электродов которого является исследуемый, а другим — стандартный водородный электрод. Следует отметить, что к электродным потенциалам относятся равновесные потенциалы, непосредственно связанные с материалом электрода. Значения стандартных электродных потенциалов для многих электрохимических систем приведены в справочных таблицах.

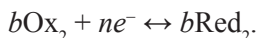
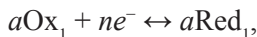
Окислительно-восстановительным потенциалом называют потенциал инертного металлического электрода, обусловленный окислительно-восстановительным равновесием. В справочных таблицах также приведены стандартные потенциалы для многих окислительно-восстановительных полуреакций.

Окислительно-восстановительная реакция является сочетанием двух полуреакций. Для определения направления реакции необходимо найти разность потенциалов, которая должна иметь положительное значение. Произведя вычитание одной полуреакции из другой, получают уравнение полной окислительно-восстановительной реакции.

Глубина протекания реакции определяется константой равновесия. Реакции



соответствуют полуреакции



Уравнение Нернста для каждой полуреакции:

$$E_1 = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}^a}{a_{\text{Red}_1}^a},$$

$$E_2 = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}^b}{a_{\text{Red}_2}^b}.$$

В состоянии равновесия $E_1 = E_2$:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}^a}{a_{\text{Red}_1}^a} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}^b}{a_{\text{Red}_2}^b}.$$

Преобразовав это выражение, получим

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}^b a_{\text{Red}_1}^a}{a_{\text{Red}_2}^b a_{\text{Ox}_1}^a}.$$

Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции (K_p) равна:

$$K_p = \frac{a_{\text{Ox}_2}^b a_{\text{Red}_1}^a}{a_{\text{Red}_2}^b a_{\text{Ox}_1}^a}.$$

Таким образом,

$$\lg K_p = \frac{n \cdot (E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0)}{0,059},$$

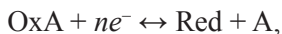
где n — общее число электронов, участвующих в реакции окисления-восстановления.

Расчет стандартных потенциалов полуреакции

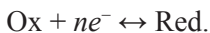
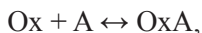
Если стандартный потенциал полуреакции отсутствует в справочных таблицах, а полуреакцию можно представить как сочетание двух или более реакций, то потенциал можно вычислить на основе табличных данных.

Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления-восстановления и реакции осаждения

Если окисленная форма в полуреакции представляет собой малорастворимое соединение



данная реакция является сочетанием двух полуреакций:



Первая полуреакция характеризуется константой равновесия реакции образования малорастворимого соединения, произведение растворимости которого ($\text{ПР}_{\text{Ox}A}$) можно представить как

$$\text{ПР}_{\text{Ox}A} = a_{\text{Ox}} \cdot a_A.$$

Вторая реакция характеризуется окислительно-восстановительным потенциалом:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Если a_{Ox} выразить из произведения растворимости и подставить в уравнение Нернста, то получаем

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\text{ПР}_{\text{Ox}A}}{a_{\text{Red}} \cdot a_A} = \\ &= E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \text{ПР}_{\text{Ox}A} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{a_{\text{Red}} \cdot a_A}. \end{aligned}$$

Если a_{Red} и a_A равны единице, а сумма данных полуреакций является искомой полуреакцией, то

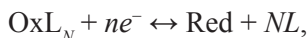
$$E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \text{ПР}_{\text{OxA}}.$$

Аналогичным образом можно представить формулу для расчета стандартного потенциала реакции, в которой восстановленная форма представляет собой малорастворимое соединение:

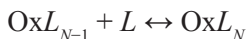
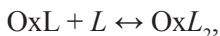
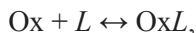
$$E_{\text{Ox}/\text{RedA}}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\text{ПР}_{\text{RedA}}}.$$

Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления-восстановления и реакции комплексообразования

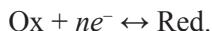
Если окисленная форма связана в комплексное соединение



то данная реакция является сочетанием реакций комплексообразования:



и полуреакции окисления-восстановления



Допустим, что в условиях протекания реакции создан большой избыток лиганда $c_L \gg c_{\text{Ox}}$. В этом случае можно считать, что в процессе реакции комплексообразования образуется только OxL_N .

Приведем выражение для константы устойчивости комплекса (β_N) в реакции комплексообразования:

$$\beta_N = \frac{a_{\text{OxL}_N}}{a_{\text{Ox}} \cdot a_L^N}.$$

Выразим активность окисленной формы:

$$a_{\text{Ox}} = \frac{a_{\text{Ox}L_N}}{\beta_N \cdot a_L^N}.$$

Данное выражение необходимо подставить в уравнение Нернста для полуреакции окисления-восстановления:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}L_N}}{\beta_N \cdot a_L^N \cdot a_{\text{Red}}} = \\ &= E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_N} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}L_N}}{a_L^N \cdot a_{\text{Red}}}. \end{aligned}$$

При условии, что $a_{\text{Ox}L_N}$, a_L , a_{Red} равны единице, первые два слагаемых будут определять стандартный потенциал пары $\text{Ox}L_N/\text{Red}$:

$$E_{\text{Ox}L_N/\text{Red}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_N}.$$

Если в комплекс входит восстановленная форма, то

$$E_{\text{Ox/Red}L_P}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta_N.$$

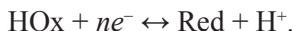
Если обе формы связаны в комплексные соединения, то

$$E_{\text{Ox}L_N/\text{Red}L_P}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\beta_P}{\beta_N}.$$

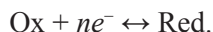
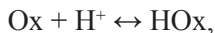
Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления-восстановления и реакции протонирования

Если окисленная или восстановленная форма являются слабыми кислотами или основаниями, то наряду с реакциями окисления-восстановления протекают реакции протонирования (депротонирования).

Если окисленная форма участвует в кислотно-основной реакции, то



Данная реакция является сочетанием двух полуреакций:



Константа равновесия первой полуреакции представляет собой константу диссоциации кислоты HOx:

$$K_{\text{HOx}}^a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ox}}}{a_{\text{HOx}}}.$$

Выразим активность окисленной формы:

$$a_{\text{Ox}} = \frac{K_{\text{HOx}}^a \cdot a_{\text{HOx}}}{a_{\text{H}^+}},$$

$$a_{\text{Ox}} = \frac{a_{\text{OxL}_n}}{\beta_N \cdot a_L^N}.$$

Данное выражение необходимо подставить в уравнение Нернста для полуреакции окисления-восстановления:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_{\text{HOx}}^a \cdot a_{\text{HOx}}}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Red}}} = \\ &= E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_{\text{HOx}}^a + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{HOx}}}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Red}}}. \end{aligned}$$

Если активность всех участников реакции равна единице, то полученное выражение представляет собой стандартный потенциал искомой полуреакции:

$$E_{\text{HOx/Red}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_{\text{HOx}}^a.$$

Если в процессе реакции протонируется восстановленная форма, то

$$E_{\text{Ox/HRed}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_{\text{HRed}}^a}.$$

Если протонируется и окисленная и восстановленная форма, то

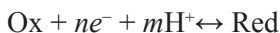
$$E_{\text{Ox/HRed}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_{\text{HOx}}^a}{K_{\text{HRed}}^a}.$$

Формальный (реальный) потенциал

Стандартные потенциалы удобны для расчетов равновесий в системах, когда можно пренебречь электростатическими взаимодействиями и конкурирующими химическими реакциями с участием окисленной и восстановленной формы. В реальных условиях можно использовать формальные потенциалы. Формальным принято называть потенциал полуреакции при условии, что концентрации окисленной и восстановленной форм равны единице, а концентрации посторонних электролитов известны. В некоторой справочной литературе приведены значения формальных потенциалов и условия, в которых они измерены, т. е. состав и концентрация электролита.

Расчет формального потенциала полуреакции, протекающей с участием ионов водорода

Для полуреакции



$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} a_{\text{H}^+}^m = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{H}^+}^m + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

При равенстве активности окисленной и восстановленной формы единице

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{H}^+}^m.$$

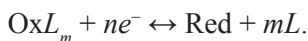
Отсюда формальный потенциал ($E_{\text{Ox/Red}}^{0*}$) полуреакции равен:

$$E_{\text{Ox/Red}}^{0*} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{H}^+}^m,$$

где $E_{\text{Ox/Red}}^{0*}$ — потенциал полуреакции при $\text{pH} = 0$.

Расчет формального потенциала полуреакции, протекающей в условиях комплексообразования с окисленной или восстановленной формой

Если окисленная форма участвует в реакции комплексообразования и условия таковы, что доминирует комплекс известного состава $\text{Ox}L_m$, то



При любой известной концентрации L и концентрациях $\text{Ox}L_m$ и Red , равных единице, формальный потенциал равен:

$$E_{\text{Ox}L_m/\text{Red}}^{0*} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[L]^m}.$$

Аналогично для полуреакции, в которой в комплекс входит восстановленная форма, формальный потенциал определяется как

$$E_{\text{Ox/Red}L_m}^{0*} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta_m + \frac{0,059}{n} \lg [L]^m.$$

Диффузионный потенциал

При соприкосновении двух одинаковых растворов электролитов с различной концентрацией на границе между ними возникает *диффузионный потенциал*. Его возникновение объясняется различиями в подвижности катионов и анионов при диффузии из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Для раствора соли, диссоциирующей на ионы с одинаковыми по величине зарядами, изменение свободной энергии Гиббса определяется как

$$\Delta G = \sum_{i=1}^i t_i \cdot \mu_i = -nFE.$$

Химический потенциал определяется как

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$$

Тогда диффузионный потенциал (E_D) можно представить следующим образом:

$$E_D = -t_+ \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} - t_- \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} = t_- \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} - t_+ \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

где t_+ и t_- — числа переноса катионов и анионов, перемещаемых через границу между двумя растворами; a_1 и a_2 — активности ионов в этих растворах.

Известно, что

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-},$$

$$t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}.$$

где U_+ и U_- — подвижности катиона и аниона.

Таким образом,

$$E_D = \frac{U_- - U_+}{U_+ + U_-} \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Данное уравнение является уравнением Гендерсона, согласно которому величина диффузионного потенциала приближается к нулю, как только подвижности катиона и аниона становятся близкими друг другу. По этой причине между растворами электролитов в электрохимической ячейке помещают солевой мостик (ионный проводник) из концентрированных растворов хлорида калия или нитрата аммония. Подвижности катиона и аниона в указанных солях близки между собой.

Мембранный потенциал

Если граница раздела между растворами является полупроницаемой, т. е. полупроницаемой мембраной, пропускающей ионы только одного вида, то при соприкосновении растворов с мембраной через нее начинается диффузия тех частиц, которые могут проникать через мембрану. При этом концентрация ионов по разные стороны мембраны становится различной и на границе раздела возникает разность потенциалов, называемая мембранным потенциалом.

В настоящее время широко применяются мембранные ионо-селективные электроды, специфичные к определенным ионам. Большинство из них отличается друг от друга только деталями процесса переноса ионов через мембрану, а механизм возникновения мембранного потенциала для всех электродов практически одинаков.

В мембранных электродах мембрана выполняет роль сепаратора. После соприкосновения раствора с мембраной на ее поверхностях возникают *доннановские потенциалы*, препятствующие дальнейшему движению ионов и в конечном счете приводящие к динамическому равновесию. Эти потенциалы возникают во всех случаях, когда ионы обладают неодинаковой способностью пересекать границу раствор — мембрана.

Потенциал Доннана является равновесным потенциалом и описывается выражением, аналогичным уравнению Нернста:

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_i}{a_j} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_i f_i}{c_j f_j},$$

где a_i, a_j — активность ионов в фазе мембраны и раствора; c_i, c_j — концентрации ионов в фазе мембраны и раствора; f_i, f_j — соответствующие коэффициенты активности ионов.

Таким образом, доннановские потенциалы зависят от активности ионов в фазе мембраны и раствора. Чтобы измерить мембранный потенциал, составляют элемент с полупроницаемой мембраной, разделяющий растворы 1 и 2.

Электрод сравнения 1	Раствор 1	Мембрана	Раствор 2	Электрод сравнения 2
-------------------------	-----------	----------	-----------	-------------------------

При некоторых допущениях ЭДС такой цепи численно равна сумме двух доннановских потенциалов, возникающих на границе раздела фаз, т. е. разности потенциалов между двумя растворами, разделенными мембраной. Эту величину обычно и называют мембранным потенциалом. В общем случае мембранный потенциал включает в себя два потенциала Доннана (на границах раздела фаз раствор — мембрана) и диффузионный потенциал, связанный с различиями в скоростях движения ионов в мембране.

$$E_{\text{мем}} = E_1 - E_2 + E_D.$$

Измеряют мембранные потенциалы с помощью электродов сравнения, помещенных в растворы по обе стороны мембраны. Величина мембранного потенциала зависит от природы мембраны, концентрации ионов, входящих в состав растворов 1 и 2, и от используемых электродов сравнения. В аналитической практике, как правило, электроды сравнения, стандартные растворы и применяемая мембрана остаются постоянными, изменяется только активность ионов в исследуемом растворе.

В электрохимических измерениях применяется большое количество различных типов мембран. Некоторые мембраны

достаточно инертны, как, например, мембраны из полимерных материалов. Ионообменные мембраны имеют в составе заряженные группы, связанные с матрицей. Широко применяются мембраны из стекол, керамики, твердых электролитов и т. д. Достаточно перспективными являются жидкие мембраны, а также биологические мембраны.

Кинетика электрохимических реакций

С кинетикой электродных процессов мы встречаемся при отклонениях от равновесных условий и поверхностных перенапряжениях, необходимых для протекания реакций с заметными скоростями.

Электродная реакция — межфазный процесс, включающий в себя стадию переноса заряда. Скорость такой реакции определяется одной из нескольких последовательных стадий, как правило, наиболее медленной, от которой зависит общая скорость переноса заряда через границу раздела фаз. Такая стадия называется лимитирующей и может иметь самую разную природу (перенос заряда, химический процесс, адсорбция исходных веществ или продуктов реакции, структурная реорганизация, диффузия, конвекция, миграция и т. д.).

Диффузия, миграция и конвекция относятся к общему понятию массопереноса. В наиболее простых электрохимических системах скорость реакции может быть ограничена процессами переноса заряда и массопереноса.

Самый простой способ определения скорости реакции — измерение силы тока, протекающего в электрической цепи:

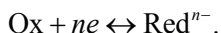
$$I = \frac{dQ}{dt}.$$

Поскольку величина силы тока в цепи пропорциональна площади поверхности рабочего электрода, для характеристики

электрохимического процесса используют удельную величину — плотность тока:

$$j = \frac{I}{A}.$$

Для определения степени зависимости между плотностью тока и потенциалом рабочего электрода в стационарных условиях рассмотрим простую обратимую окислительно-восстановительную реакцию



Обозначим скорость реакции восстановления как v_{Red} , а скорость реакции окисления как v_{Ox} . Тогда

$$v_{\text{Red}} = k_{\text{Red}} c_{\text{Ox}}(0, t) = -j_c / nF,$$

$$v_{\text{Ox}} = k_{\text{Ox}} c_{\text{Red}}(0, t) = j_a / nF,$$

где j_c и j_a — плотности катодного и анодного токов соответственно; $c_{\text{Ox}}(0, t)$ и $c_{\text{Red}}(0, t)$ — концентрации окисленной и восстановленной форм у поверхности электрода (поверхностные концентрации) во время t соответственно.

В стационарных условиях, когда величина тока не зависит от времени и система выведена из состояния равновесия, ток и скорость реакции будут определяться как

$$v = v_{\text{Red}} - v_{\text{Ox}} = k_{\text{Red}} c_{\text{Ox}}(x=0) - k_{\text{Ox}} c_{\text{Red}}(x=0) = j / nF.$$

Для любой химической реакции константа скорости является функцией свободной энергии Гиббса:

$$k = vZ \exp\left(-\Delta G / RT\right).$$

Произведение vZ характеризует колебания атомов и является постоянной величиной.

Энергия заряженных частиц зависит от потенциала фазы. В случае системы электродов между двумя фазами имеет место разность гальвани-потенциалов (например, между поверхностью металла и раствором электролита):

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \emptyset = \emptyset^{\beta} - \emptyset^{\alpha}.$$

При протекании электрохимического процесса ΔG реакции изменяется при изменении $\Delta_{\beta}^{\alpha} \emptyset$ следующим образом:

$$\Delta G_a = \Delta G_a^0 - \alpha_a z F \Delta \emptyset,$$

$$\Delta G_c = \Delta G_c^0 - \alpha_c z F \Delta \emptyset,$$

где z — заряд электрона; α_a и α_c — коэффициенты симметрии анодного и катодного процессов соответственно. В некоторых источниках α называют коэффициентом переноса. Термин «коэффициент симметрии» отражает тот факт, что величина α зависит от симметрии потенциального барьера. Для симметричного барьера $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$ ($0 \leq \alpha \leq 1$), а для простой реакции $\alpha_a + \alpha_c = 1$. На рис. 9 изображены анодно-катодные кривые для электрохимических процессов с симметричным и несимметричным потенциальным барьером.

Выполнив некоторые математические преобразования и учитывая, что $E = \Delta \emptyset + B$, где B — константа, характерная для данного электрода сравнения, получим выражения зависимости константы скорости электрохимической реакции от потенциала рабочего электрода:

$$k_{\text{Red}} = k_s \exp \left[-\alpha_c n f (E - E^{\theta}) \right],$$

$$k_{\text{Ox}} = k_s \exp \left[\alpha_a n f (E - E^{\theta}) \right],$$

где $f = F/RT$, а E^{θ} — формальный потенциал электродной реакции.

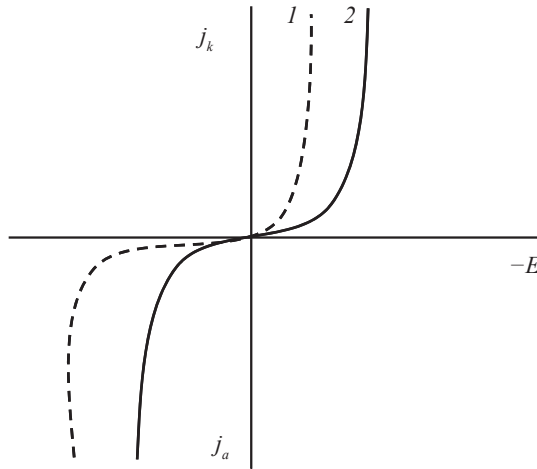


Рис. 9. Анодно-катодные кривые, полученные для систем с несимметричным (1) и симметричным (2) активационным барьером

Состояние равновесия

В состоянии равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной, следовательно, $j_a = |j_c| = j_0$, и электрический ток через раствор не протекает. В этом случае справедливо равенство

$$\begin{aligned} nFk_s c_{\text{Ox}}(x=0) \exp[-\alpha_c n f (E - E^0)] &= \\ = nFk_s c_{\text{Red}}(x=0) \exp[\alpha_a n f (E - E^0)], \end{aligned}$$

где j_0 — плотность тока обмена; $E = E^0$ — равновесный электродный потенциал.

При этом нет никакого различия между поверхностными и объемными концентрациями, т. е.

$$c_{\text{Ox}}(x=0) = c_{\text{Ox}}(x=\infty) = c_{\text{Ox}}^*,$$

$$c_{\text{Red}}(x=0) = c_{\text{Red}}(x=\infty) = c_{\text{Red}}^*.$$

Если считать потенциальный барьер симметричным (т. е. $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$), то из уравнения Нернста получим

$$\exp\left[nf(E - E^0)\right] = \frac{c_{\text{Ox}}^*}{c_{\text{Red}}^*}.$$

Важно отметить, что уравнение Нернста справедливо только в случае равновесных условий.

Тогда ток обмена можно вычислить следующим образом:

$$j_0 = -nFk_s c_{\text{Ox}} \exp\left[-\alpha_c nf(E - E^0)\right],$$

$$j_0 = nFk_s (c_{\text{Ox}}^*)^{(1-\alpha_c)} (c_{\text{Red}}^*)^{\alpha_c}.$$

Если $c_{\text{Ox}}^* = c_{\text{Red}}^* = c^*$, то

$$j_0 = nFk_s c^*.$$

Из этих соотношений можно вычислить α и n , измеряя j_0 при различных значениях потенциала рабочего электрода.

Скорость электрохимической реакции, контролируемая стадией переноса заряда

Любая несамопроизвольная химическая реакция протекает только в том случае, если к реакционной системе приложить некоторое количество энергии (достаточное для преодоления активационного барьера). В случае электрохимических процессов это дополнительное напряжение, или, как его называют электрохимики, *перенапряжение*:

$$\varphi = E - E_e.$$

Процесс сообщения электроду электрической энергии извне называют *поляризацией*.

Величина удельного тока, протекающего в электрохимической ячейке, в данном случае определяется согласно выражению

$$j = j_0 \left[-\frac{c_{\text{Ox}}(x=0)}{c_{\text{Ox}}^*} \exp(-a_c n f \varphi) + \frac{c_{\text{Red}}(x=0)}{c_{\text{Red}}^*} \exp(a_a n f \varphi) \right].$$

Если во время измерения раствор интенсивно перемешивается или ток имеет малую величину, $c_i(x=0) \approx c_i^*$, то

$$j = j_0 \left[-\exp(-a_c n f \varphi) + \exp(a_a n f \varphi) \right].$$

Данное выражение является уравнением поляризационной кривой в стационарных условиях в случае, когда стадия переноса заряда определяет скорость реакции, и называется уравнением Батлера — Фольмера.

При низком перенапряжении, когда $\exp \varphi \approx 1 + \varphi$,

$$j = j_0 n f \varphi.$$

Данное уравнение напоминает закон Ома, поэтому с его помощью можно вычислить сопротивление переноса заряда (R_{ct}):

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFj_0}.$$

При высоком перенапряжении (большем $2,303 RT/nF$) равновесие будет сдвинуто, и реакция будет протекать в анодном или катодном направлениях. Если

$$\varphi \ll 0, \text{ то } j_c = -j_0 \exp(-a_c n f \varphi),$$

если

$$\varphi \gg 0, \text{ то } j_a \exp(a_a n f \varphi).$$

Логарифмическая форма уравнений называется уравнением Тафеля:

$$\varphi = a + b \lg |j|,$$

где $a = \frac{2,3RT}{anF} \lg j_0$ и $b = \pm 2,3 \frac{RT}{anF} = \pm 0,059/an$ при 25 °С. Наклоны графиков зависимостей $\lg j$ ($\ln j$) от n называются тафелевскими наклонами.

Из уравнения $\varphi = f \frac{j}{j_0}$ логически вытекает определение идеально поляризуемого и неполяризуемого электродов. Идеально поляризуемый электрод — это такой электрод, плотность тока обмена на котором равна нулю. То есть любой ток, даже самый малый, приводит к бесконечно большому смещению потенциала. К таким электродам по свойствам максимально приближен ртутный электрод. Идеально неполяризуемый электрод — это электрод, которому отвечает бесконечно большой ток обмена.

Влияние массопереноса на кинетику электродных процессов

Массоперенос вещества к поверхности электрода из объема раствора в общем случае можно описать уравнением Нернста — Планка:

$$J_i(x) = -D_i \left[\frac{dc_i(x)}{dx} \right] - \left(z_i F / RT \right) D_i c_i \left[\frac{d\omega(x)}{dx} \right] + c_i v(x),$$

где J_i — поток частиц, моль · см² · с⁻¹; D_i — коэффициент диффузии, см²/с; $\omega(x)$ — потенциал на расстоянии x от поверхности электрода; v — скорость перемещения элемента объема раствора в направлении x , см/с. Первый член этого уравнения характеризует диффузию, второй — миграцию, а третий — конвекцию раствора вследствие его перемешивания. Чаще всего при проведении эксперимента наиболее существенным параметром является диффузия электроактивного соединения из объема раствора к поверхности электрода и обратно. Поэтому в данном пособии более подробно остановимся именно на этом процессе.

Поток вещества в случае линейной диффузии можно описать в соответствии с первым законом Фика:

$$-J_{\text{Ox}}(x, t) = D_{\text{Ox}} [dc_{\text{Ox}}(x, t)/dx].$$

Если концентрация вещества Ох на расстоянии x изменяется со временем, то следует применить второй закон Фика:

$$[dc_{\text{Ox}}(x, t)/dt]_x = D_{\text{Ox}} [d^2c_{\text{Ox}}(x, t)/dx^2]_t.$$

При этом для данной окислительно-восстановительной системы будет иметь место следующая зависимость между плотностью тока и потоком диффузии вещества Ох:

$$j/nF = -J_{\text{Ox}}(0, t) = D_{\text{Ox}} [dc_{\text{Ox}}(x, t)/dx]_{x=0}.$$

Для того чтобы найти концентрации исходных веществ и продуктов реакции на расстоянии x через время t , нужно решить данное дифференциальное уравнение в частных производных. Это можно сделать, если известны начальные и граничные условия, т. е. если мы имеем дело с конкретной моделью процесса диффузии.

Начальные условия для гомогенного раствора, в котором в начальный момент времени находится только один компонент (Ох), следующие:

$$c_{\text{Ox}}(x, 0) = c_{\text{Ox}}^*,$$

$$c_{\text{Red}}(x, 0) = 0.$$

Граничные условия зависят от модели диффузии. Выделяют несколько основных моделей диффузионного процесса.

1. Полубесконечная диффузия:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{Ox}}(x, t) = c_{\text{Ox}}^*,$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{Red}}(x, t) = 0,$$

где запись $x \rightarrow \infty$ означает такое расстояние от электрода, на котором концентрация вещества в течение эксперимента остается постоянной. Этот случай имеет место, когда раствор не перемешивается и

$$(x = \infty) \gg \sqrt{2D\tau},$$

где τ — продолжительность эксперимента.

2. Конечная диффузия:

$$c_{\text{Ox}}(x > \delta, t) = c_{\text{Ox}}^*.$$

Такая ситуация наблюдается в хорошо перемешиваемых растворах, когда вне расстояния δ (толщина диффузионного слоя) концентрация вещества постоянна и размеры ячейки можно принять за бесконечные. Важно отметить, что реальный концентрационный профиль отличается от расчетного в идеальных условиях. Однако для упрощения расчетов этим можно пренебречь.

3. Ограниченная диффузия:

$$c_{\text{Ox}}(x > L) = 0.$$

Типичный пример такой диффузии — тонкослойные ячейки, в которых электроактивные вещества сконцентрированы на поверхности электрода. Это могут быть сорбированные атомы водорода, полимерные пленки, микрочастицы на поверхности электрода и т. д. В этом случае общее количество частиц ограничено слоем толщиной L , т. е. вещество из объема раствора не поступает. Если $L \gg \sqrt{2D\tau}$, то условия полубесконечной диффузии могут быть распространены и на этот случай.

Обратимость, необратимость и квазиобратимость электрохимических реакций

Данные термины могут быть использованы в разных ситуациях. Различают химическую, термодинамическую и электрохимическую обратимость. Химическая обратимость наблюдается в случае равенства скоростей прямой и обратной реакций. Термодинамическая обратимость обозначает, что бесконечно малое изменение движущей силы в обратную сторону изменяет направление процесса на противоположное. При этом реакция протекает через множество равновесных состояний. Такая реакция требует бесконечно большого промежутка времени. Электрохимическая обратимость — это практическая концепция. Такой процесс имеет место, если энергия активации невелика и, следовательно, k_s и j_{Ox} имеют большие значения. В случае электрохимической обратимости система подчиняется уравнению Нернста, которое выражает зависимость между поверхностными концентрациями и потенциалом электрода независимо от величины тока. В этом случае равновесие на поверхности электрода обусловлено быстрой кинетикой переноса заряда.

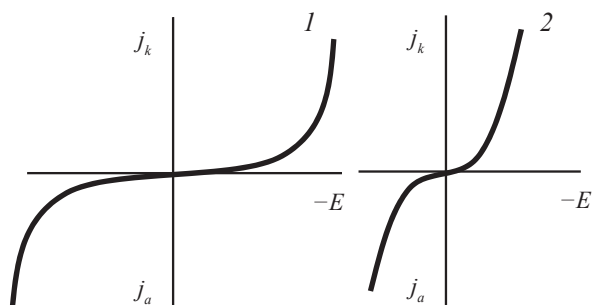


Рис. 10. Схематические анодно-катодные кривые ток — напряжение для обратимого (1) и необратимого (2) процессов

В электрохимии электродный процесс называется необратимым, когда стадия переноса заряда протекает медленно. В этом случае анодная и катодная реакции одновременно практически

не протекают. Для появления тока необходимо сообщить такой электрохимической системе дополнительную энергию, называемую перенапряжением. В случае если электродный процесс не является ни быстрым, ни медленным, то говорят о квазиобратимости.

Величина тока обмена не является однозначной характеристикой обратимости электродного процесса, поскольку скорость прямой и обратной реакций сильно зависит от перенапряжения. Реакция, обратимая при одном потенциале, может стать полностью необратимой при другом потенциале. На рис. 10 приведены схематические поляризационные кривые для обратимого и необратимого процессов.

Из рис. 10 видно, что в случае необратимого электродного процесса при достаточно отрицательных потенциалах величина тока окисления близка к нулю. При значительных анодных перенапряжениях катодный процесс также мало влияет на величину анодного тока.

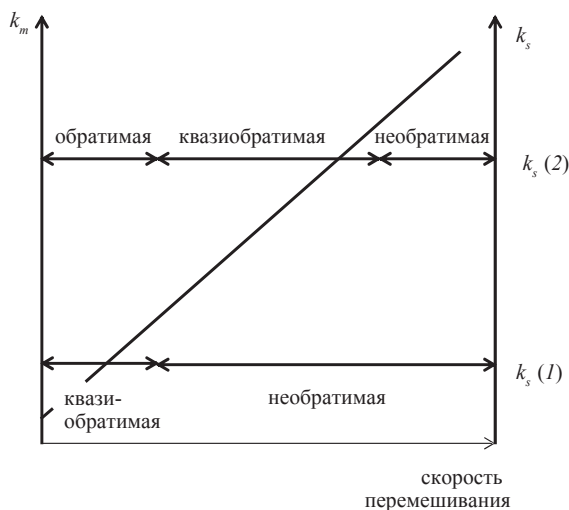


Рис. 11. Обратимость электрохимических систем в зависимости от соотношения констант скорости переноса заряда и массопереноса

Обратимость электродного процесса также обусловлена соотношением величин константы скорости гетерогенной реакции (k_s) и константы скорости массопереноса (k_m). На рис. 11 показано, каким образом данное соотношение констант характеризует электрохимическую систему. Так, если $k_s \gg k_m$, то система является обратимой. В противном случае ($k_s \ll k_m$) наблюдается необратимость электрохимической реакции. Константы скорости диффузии изменяются в зависимости от интенсивности перемешивания раствора. Скорость электрохимической реакции может также изменяться вследствие сопутствующих химических реакций, процессов адсорбции продуктов электропревращений на поверхности электрода и т. д. В этом случае имеет место смешанная кинетика.

Вопрос об обратимости/необратимости электродных реакций достаточно сложный вследствие совокупного влияния многих факторов. Тем не менее существуют критерии, по которым можно определить обратимость электродного процесса, используя электрохимические методы анализа.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Все электрохимические методы анализа (ЭМА) делятся на 2 большие группы: равновесные и неравновесные. Равновесные ЭМА основаны на изменениях, происходящих в электрохимических системах, находящихся в состоянии равновесия или близком к нему. В данном случае разность потенциалов в электрохимической ячейке возникает вследствие протекания электрохимической реакции, т. е. направленного потока заряженных частиц (электронов). Никакое внешнее поле на такие системы не подается, они работают по принципу гальванического элемента. К равновесным ЭМА относятся методы потенциометрии, кулонометрии и кондуктометрии.

Неравновесные ЭМА основаны на протекании электродных процессов под воздействием электрического поля, приложенного извне. Процесс носит название «электролиз», а такие системы работают по принципу электролитической ячейки. Измеряемой величиной в данном случае является электрический отклик системы (резкое изменение тока или потенциала) в ответ на внешнее воздействие. Одним из наиболее широко используемых в аналитической и исследовательской практике является метод вольтамперометрии. Кроме того, к неравновесным относятся его разновидности: методы хронопотенциометрии и хроноамперометрии, а также электрогравиметрия и электрохимическая импедансная спектроскопия.

В настоящей главе будут более подробно рассмотрены основные ЭМА: основополагающие законы, особенности, возможности использования в аналитических и исследовательских целях.

Вольтамперометрия

Вольтамперометрия — один из наиболее важных электрохимических методов анализа, основанный на получении вольтамперной характеристики — зависимости величины тока в электрохимической системе от приложенного извне потенциала, изменяющегося по определенному закону.

Вольтамперометрию можно классифицировать по нескольким параметрам:

по направлению развертки потенциала:

- циклическая;
- инверсионная;
- катодная;
- анодная;

по способу наложения потенциала:

- линейная;
- переменноточковая;
- импульсная (нормальная и дифференциальная);
- квадратно-волновая;

по типу индикаторного электрода:

- классическая вольтамперометрия (полярография);
- вольтамперометрия с неметаллическими электродами;
- вольтамперометрия с металлическими электродами;
- вольтамперометрия со стационарным и вращающимся электродами.

Исторически метод вольтамперометрии является продолжением метода полярографии, предложенного в 1922 г. чешским электрохимиком Я. Гейровским. Для регистрации полярографических волн (полярограмм) использовали конструкцию с рабочим ртутным капаящим электродом. Схематично полярограмма изображена на рис. 12.

На кривой можно выделить три основных участка. Участок АВ характеризуется плавной, почти горизонтальной линией и указывает на отсутствие процессов разряда определяемых ионов. Ток в данном случае протекает незначительный и может быть

обусловлен присутствием примесей в электрохимической ячейке или процессами формирования двойного электрического слоя на границе электрод — раствор. Участок ВС характеризуется резким увеличением тока при незначительном увеличении потенциала. Величина тока в данном случае определяется количеством разряжающихся ионов, диффундирующих к поверхности электрода из объема раствора. В конечном итоге наступает момент, когда все ионы деполаризатора, подходящие к поверхности электрода, мгновенно разряжаются. Дальнейшее увеличение потенциала электрода в данном случае не приведет к увеличению числа разряжающихся ионов, и сила тока на этом участке будет иметь предельное значение. На рис. 12 этот участок обозначен CD.

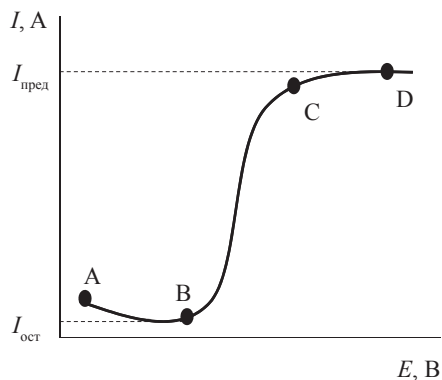


Рис. 12. Вид полярограммы

Сила тока, при которой достигается полный разряд всех ионов данного вида, поступающих в приэлектродное пространство в результате диффузии, называется предельным диффузионным током. Силу предельного диффузионного тока можно рассчитать, используя уравнение Ильковича:

$$I_d = 607ncD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6},$$

где m — масса ртути, вытекающей из капилляра в секунду; t — период капанья ртути.

Основное достоинство ртутного электрода — идеально поляризуемая и хорошо воспроизводимая поверхность. Основной недостаток — чрезвычайно высокая токсичность. Это как раз послужило толчком к развитию новых электрохимических методов анализа с использованием твердых электродов, в частности, вольтамперометрии.

Вольтамперометрическая ячейка, как правило, состоит из рабочего электрода, электрода сравнения и вспомогательного электрода. В качестве рабочих электродов в вольтамперометрии используют стационарные (с постоянной площадью поверхности) и нестационарные электроды. Также в качестве рабочих могут быть использованы дисковые электроды, вращающиеся вокруг собственной оси с определенной скоростью, а для решения некоторых исследовательских задач иногда вокруг диска размещают концентрическое кольцо, вращающееся с той же скоростью. Такое кольцо является вторым индикаторным электродом и позволяет определить промежуточные продукты электрохимических реакций.

В качестве вспомогательного электрода используют различные металлические или углеродные стержни. Площадь поверхности противозэлектрода (вспомогательного) должна во много раз превышать площадь рабочего электрода для того, чтобы компенсировать электрические потери. В этом случае напряжение между внешними концами электродов практически равно разности их потенциалов и все внешнее электрическое поле расходуется на поляризацию рабочего электрода. На противозлектрододе протекает реакция, противоположная электрохимическому процессу на рабочем электроде. Обычно это процессы разряда/ионизации воды.

Для уменьшения сопротивления раствора в него добавляют индифферентный фоновый электролит (как правило, это соли, неорганические сильные кислоты и основания).

Метод циклической вольтамперометрии является одним из наиболее сложных электрохимических методов анализа. Сегодня

циклическая вольтамперометрия используется довольно часто, поскольку позволяет получить богатую экспериментальную информацию о кинетике и термодинамике многих окислительно-восстановительных систем. Главная особенность метода заключается в цикличности изменения потенциала сначала в анодную, а затем в катодную область или наоборот. Следовательно, в данном случае имеет место циклическое изменение состояния исследуемого вещества.

На рис. 13 представлена типичная циклическая вольтамперограмма (ЦВА), полученная для обратимого окислительно-восстановительного процесса.

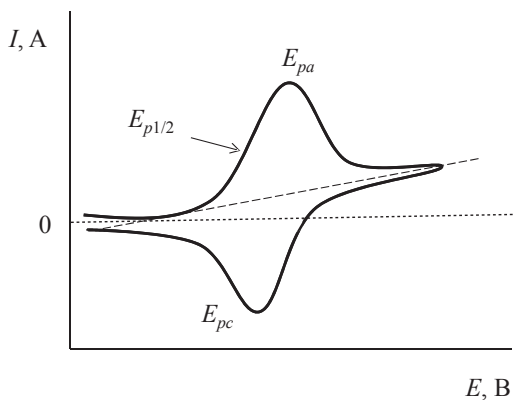


Рис. 13. ЦВА обратимого окислительно-восстановительного процесса:

E_{pa} , E_{pc} — потенциалы максимумов анодного и катодного процессов;
 $E_{p1/2}$ — потенциал полуволны

Анализ основных характеристических параметров циклических вольтамперограмм позволяет получить важную информацию о возможных механизмах протекания исследуемых электрохимических процессов. В частности, одной из важнейших зависимостей является теоретическое выражение для максимального тока в виде функции от скорости сканирования — уравнение Рэндалса — Шевича:

$$I = -0,446nFAc\sqrt{\frac{nFvD}{RT}},$$

где A — геометрическая площадь рабочей поверхности индикаторного электрода; c — концентрация электроактивного вещества в растворе; v — скорость изменения (сканирования) потенциала; D — коэффициент диффузии.

Отрицательный знак в данном уравнении необходим, если мы имеем дело с катодным процессом. В случае исследования процесса окисления данное выражение используют с положительным знаком.

Диагностические критерии и характеристики циклической вольтамперограммы для обратимого гетерогенного переноса электрона, обозначаемого как $E_{\text{обр}}$, рассмотрим ниже.

Диагностические критерии $E_{\text{обр}}$:

1. $I_{pa}/I_{pc} = 1$.
2. $\Delta E_p = 2,218RT/nF = 57/n$, мВ.
3. $2 \left| E_p - E_{\frac{1}{2}} \right| = 2,218 \frac{RT}{nF}$.

Обратимые ЦВА не всегда соответствуют процессу, контролируемому диффузией. Могут иметь место также и процессы адсорбции исследуемого вещества на поверхности рабочего электрода или в непосредственной близости от нее (тонкослойная диффузия). В данном случае имеет место линейная зависимость тока пика от скорости сканирования потенциала:

$$I_p = -\frac{n^2 F^2}{4RT} v c \Gamma_0,$$

где Γ_0 — поверхностная концентрация адсорбированного вещества на электроде, моль/м².

Циклические вольтамперограммы при переходе от обратимого переноса электрона к необратимому приведены на рис. 14.

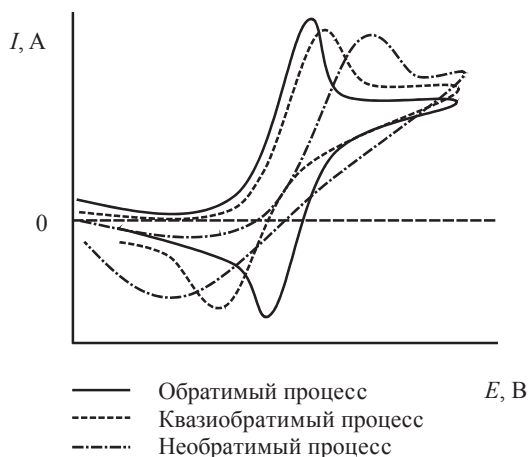


Рис. 14. Модельные ЦВА для обратимого, квазиобратимого и необратимого переноса заряда

Из рисунка видно, что величина тока пика при сканировании потенциала в прямом направлении уменьшается, а потенциал пика смещается вправо (в область положительных значений). Уравнение Рэндлса — Шевчика для необратимого переноса электрона отличается от обратимого: для необратимого процесса

$$I_p = -0,496\sqrt{\alpha n'}nFAc\sqrt{\frac{FvD}{RT}}.$$

В этом выражении n' обозначает число электронов, переносимых в элементарном акте электрохимической реакции, а n — общее число переносимых электронов, приходящихся на одну молекулу электроактивного вещества. В подавляющем большинстве электродных процессов $n' = 1$, т. е. в каждом элементарном акте электрохимической реакции происходит перенос одного электрона.

Для ЦВА с симметричным потенциальным барьером ($\alpha = 0,5$) и известным коэффициентом диффузии (D) из экспериментально найденной разности потенциалов между пиками (ΔE_p) можно непосредственно определить стандартную константу скорости гетерогенного переноса электрона (k_s):

$$\lg \left(k_s \sqrt{\frac{RT}{nFvD}} \right) =$$

$$= 0,294 \left(\frac{nF}{RT} \Delta E_p - 2,218 \right)^{-1} - 0,0803 - 0,108 \left(\frac{nF}{RT} \Delta E_p - 2,218 \right).$$

Диагностические критерии $E_{\text{необр}}$:

1. Для процессов восстановления $\frac{I_{pa}}{I_{pc}} < 1$ и окисления $\frac{I_{pc}}{I_{pa}} < 1$.

2. Смещение пика $|\Delta E_p| = \ln(10) \cdot \frac{RT}{2\alpha nF} = 30/\alpha n$ мВ для 298 К при изменении скорости сканирования v в десять раз. I_p пропорционален $v^{1/2}$.

$$3. |E_p - E_{p/2}| = 1,857 \frac{RT}{\alpha nF} = 47,7/\alpha n \text{ мВ.}$$

Данные циклической вольтамперометрии могут не всегда соответствовать уравнению Батлера — Фольмера. Например, при низких концентрациях индифферентного электролита скорость переноса электрона на заряженные частицы существенно зависит от строения двойного электрического слоя. В этом случае заряженные частицы при приближении к поверхности электрода должны преодолеть дополнительный энергетический барьер.

Хроноамперометрия и хронопотенциометрия

Методы хронопотенциометрии и хроноамперометрии также относятся к нестационарным и заключаются в получении и последующей интерпретации зависимостей тока или потенциала от времени. При этом исследуемая система предварительно подвергается импульсному воздействию электрического поля извне.

В случае хроноамперометрии ответом системы на скачок потенциала является регистрируемая зависимость величины тока от времени. Типичные анодные и катодные хроноамперограммы приведены на рис. 15.

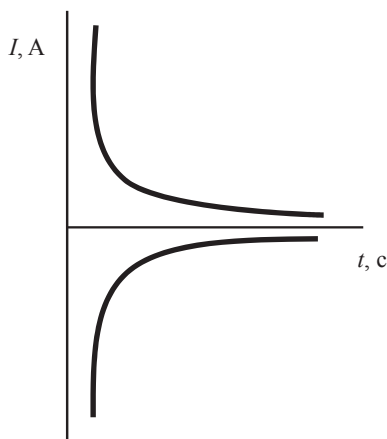


Рис. 15. Типичные анодные и катодные хроноамперограммы

Как видно из рис. 15, в начальный момент времени сила тока является максимальной (или минимальной в случае катодного процесса).

Электрохимическая импедансная спектроскопия

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) — метод анализа, основанный на измерении частотных зависимостей импеданса исследуемой системы в ответ

на внешнее воздействие в широком диапазоне частот. Импеданс — это общее сопротивление электрической цепи переменному току. В отличие от обычного омического сопротивления, импеданс Z помимо своего абсолютного значения, равного отношению амплитуд переменного напряжения и тока $|Z| = |\Delta U| / |\Delta I|$, определяется также углом сдвига фаз δ между напряжением и током. Этот сдвиг фаз обычно составляет от $\pi/4$ до $\pi/2$, в зависимости от условий диффузии, частоты тока, а также особенностей конкретной электрохимической системы.

Для описания импеданса удобно использовать комплексные числа, представляя величину Z в форме

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + j\operatorname{Im}Z,$$

где j — мнимая единица ($j^2 = -1$), а реальная и мнимая составляющие импеданса соответственно равны:

$$\operatorname{Re}(Z) = |Z| \cos \delta,$$

$$\operatorname{Im}(Z) = |Z| \sin \delta.$$

Очевидно, что

$$\operatorname{Im}(Z) / \operatorname{Re}(Z) = \operatorname{tg} \delta, \text{ а } |Z| = \sqrt{\operatorname{Re}^2(Z) + \operatorname{Im}^2(Z)}.$$

В методе электрохимической импедансной спектроскопии на электрод, находящийся при равновесном потенциале или при поляризации постоянным током, накладывают синусоидальное напряжение с определенной частотой и амплитудой. После этого измеряют омическую и емкостную составляющие электродного импеданса. Полученный отклик моделируют эквивалентной схемой или моделью.

Создание эквивалентных схем для исследуемых объектов можно выполнять с помощью двух существенно различающихся подходов.

При классическом подходе на основе принятой гипотезы о характере исследуемых процессов составляется исходная система дифференциальных уравнений или частных дифференциальных уравнений, полностью описывающих эти процессы. В соответствии с первой рабочей гипотезой импедансного метода данная исходная система нелинейных уравнений линеаризуется путем разложения каждого уравнения в ряд Тейлора с отбрасыванием всех членов разложения кроме линейного. Существенным недостатком данного подхода является сложность самих реальных моделей, не поддающихся аналитическому решению. Кроме того, при составлении системы уравнений зачастую необходимо сделать некоторые допущения, противоречащие основным условиям эксперимента. Также данный подход не всегда является оперативным и зачастую непригоден для автоматизации процесса моделирования.

Второй подход к решению задачи интерпретации экспериментальных данных — создание структурных моделей. Структурное моделирование основывается на системном подходе, при котором исследуемый объект рассматривается как система, состоящая из подсистем или элементов. При построении структурной модели на основе данной электрохимической теории оказывается, что формируемая модель полностью адекватна структуре соответствующего импедансного уравнения, но содержит число параметров, минимально необходимое для полного описания данного импеданса в частотной области. Структурные импедансные модели являются гибкими и оперативными рабочими моделями. Кроме полной количественной информации о поведении исследуемого объекта в частотной области, они должны нести информацию о физике процессов, протекающих в данном объекте. Поэтому такие модели строятся из элементов, которые по своему физическому смыслу соответствуют моделируемым с их помощью процессам. Поскольку электрохимический импеданс представляет собой соотношение между током и напряжением, являющимися электрическими величинами, то использование электротехнических элементов и эквивалентных схем для моделирования

импеданса вполне естественно. Таким образом, любую электрохимическую ячейку можно представить в виде эквивалентной электрической схемы, которая представляет собой комбинацию сопротивлений, емкостей или индуктивностей.

Классическим примером структурного подхода является получение и интерпретация диаграмм Найквиста. Диаграмму Найквиста также называют годографом импеданса или его спектром. Спектр импеданса представляет собой зависимость $Z^*(\omega)$ в координатах Z' , Z'' (рис. 16).

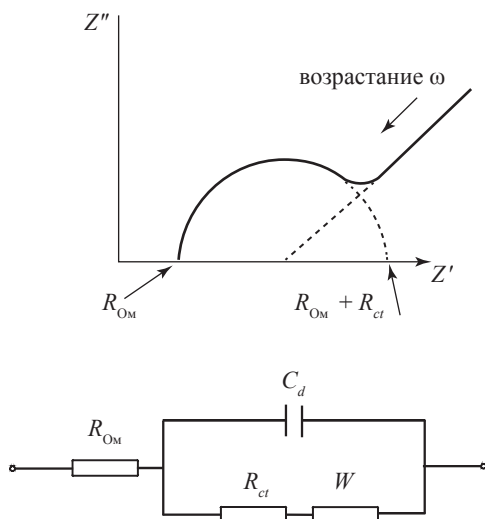


Рис. 16. Диаграмма Найквиста
и эквивалентная электротехническая схема Рэндлса

Из рис. 16 видно, что данная электрохимическая система может быть достаточно точно описана с помощью электрической схемы, включающей в себя такие элементы, как омическое сопротивление, сопротивление переноса заряда, импеданс Варбурга, учитывающий полубесконечную диффузию заряженных частиц, и емкость двойного электрического слоя. Таким образом, подбирая различные сочетания элементов электрической цепи, можно с определенной точностью описать процессы, происходящие

в исследуемой окислительно-восстановительной системе. Однако классические электротехнические величины (сопротивление, индуктивность, емкость) недостаточны для адекватного описания всех явлений в исследуемых реальных объектах. По этой причине в электрохимическом импедансном анализе дополнительно используются специфические элементы и структуры, соответствующие природе исследуемых явлений. Эти элементы могут быть названы электрохимическими, а построенные из них структуры — электрохимическими схемами. Выбор эквивалентной электрической схемы и расчет параметров импеданса может быть осуществлен с использованием специализированных программных продуктов. При этом важно понимать, что эквивалентные схемы не должны быть слишком сложными, поскольку чем больше элементов они содержат, тем менее вероятным окажется исследуемый процесс с физической точки зрения.

В современных установках, автоматически регистрирующих электрохимический импеданс с разверткой по частоте, т. е. частотную зависимость $Re(Z)$ и $Im(Z)$, используется Фурье-преобразование возникающего в цепи синусоидального тока при наложении на ячейку строго заданного синусоидального напряжения. Вся операция Фурье-преобразования осуществляется при помощи быстродействующего компьютера. Лучшие приборы этого типа позволяют регистрировать спектры электрохимического импеданса в интервале частот от 10^{-3} Гц (одно колебание за 16 мин 40 с) до нескольких мегагерц.

Кулонометрия

Кулонометрия — электрохимический метод анализа, основанный на определении количества электричества, необходимого для количественного протекания электродного процесса, в котором принимает участие анализируемое вещество.

В 1834 г. Фарадей открыл законы, устанавливающие зависимость между количеством электричества, необходимым для

электрохимического превращения вещества в процессе окисления или восстановления на электроде, и массой образовавшегося продукта.

Согласно Фарадею, количество электричества, выделившегося или превратившегося на электроде (m) в результате электролиза, пропорционально току (I) и времени (t), т. е. количеству электричества (Q), которое прошло через раствор (первый закон). Количество образовавшегося продукта электролиза зависит от эквивалентной массы вещества (второй закон). Фактически законы Фарадея основаны на двух фундаментальных законах — на законе сохранения массы вещества и на законе сохранения энергии.

Соответственно

$$m = \frac{M}{nF} Q = \frac{MIt}{nF},$$

где Q — количество электричества, затраченного в ходе электрохимического процесса, Кл; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; I — ток, А; M — молекулярная масса продукта электрохимической реакции, г/моль; F — постоянная Фарадея (количество электричества, необходимое для выделения 1 моль любого вещества), моль/Кл; t — продолжительность электролиза, с.

Постоянная Фарадея представляет собой произведение заряда электрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл) на число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$) и равна 96 487 Кл/моль.

Количество прошедшего электричества можно измерить, подключив последовательно кулонометр и электрохимическую ячейку, в которой проводят электролиз. Однако на практике этот способ измерения Q применяют редко. Для определения Q измеряют силу тока, т. е. $i = Q/t$. Поскольку мгновенное значение тока равно dQ/dt , то количество электричества равно интегралу тока по времени:

$$Q = \int_0^t i dt.$$

С помощью данной формулы можно оценить и чувствительность метода. Учитывая, что современные приборы позволяют измерять токи на уровне 10 А и ниже, кулонометрическим методом можно определять нанограммовые количества вещества.

Измеряя силу тока или количество электричества, можно установить, какое количество вещества вступило в реакцию на электроде, если, конечно, эта реакция была стехиометрической.

Для всех методов кулонометрии обязательным является условие, при котором превращение вещества на электроде должно протекать со 100 %-ным выходом по току. То есть внешнее напряжение должно обеспечивать электролиз определяемого вещества и в то же время быть недостаточным для возникновения побочных электрохимических реакций. Это условие означает строгое выполнение пропорциональной зависимости между количеством прошедшего через ячейку электричества и суммарным количеством продукта электролиза.

Выход по току (η) представляет собой отношение количества вещества, выделившегося на электроде в процессе электролиза, к рассчитанному теоретически по закону Фарадея:

$$\eta = \frac{mnF}{itM} \cdot 100 \, \%.$$

Отклонение выхода по току от 100 % может быть обусловлено протеканием побочных процессов: разложением воды, восстановлением или окислением примесей, участием материала электрода в электрохимической реакции и др. Поэтому следует подбирать такие условия электролиза (рН раствора, материал электрода, растворитель, фоновый электролит и т. п.), чтобы выход по току был близок к 100 %.

Классификация методов кулонометрии

Среди методов кулонометрии различают **п р я м ы е** и **к о с в е н н ы е** (методы кулонометрического титрования).

Если в прямой кулонометрии электрохимическому превращению подвергается определяемое вещество, то в методах косвенной кулонометрии определение количества вещества складывается из электрохимической и химической реакций. Определяемое вещество не участвует в реакции, протекающей на электроде. В ходе электролиза из фонового раствора генерируется титрант, который вступает в химическую реакцию с определяемым компонентом в объеме раствора (кулонометрическое титрование с внутренней генерацией). Поэтому в косвенной кулонометрии необходимо иметь способ обнаружения момента завершения химической реакции генерированного на электроде титранта с определяемым веществом. Для установления конечной точки титрования применяют потенциометрический, амперометрический, фотометрический или другие методы.

Кулонометрические титранты в косвенной кулонометрии могут быть получены и вне анализируемого раствора (кулонометрическое титрование с внешней генерацией). В этом случае электролизу подвергают отдельный (внешний) раствор и добавляют его в раствор определяемого вещества. Реакция между ним и генерированным титрантом происходит при смешении анализируемого раствора с раствором титранта.

Электролиз можно проводить при постоянном потенциале (потенциостатическая кулонометрия) или постоянной силе тока (гальваностатическая кулонометрия).

Потенциостатическая кулонометрия

Метод основан на контроле потенциала рабочего электрода и на поддержании его постоянного значения в течение всего электролиза. Вследствие расхода определяемого компонента при прохождении электрического тока через ячейку его концентрация в объеме раствора непрерывно уменьшается. Это видно из серии вольтамперограмм, полученных в различное время. Постепенное уменьшение предельного тока свидетельствует об уменьшении концентрации определяемого вещества в растворе (рис. 17).

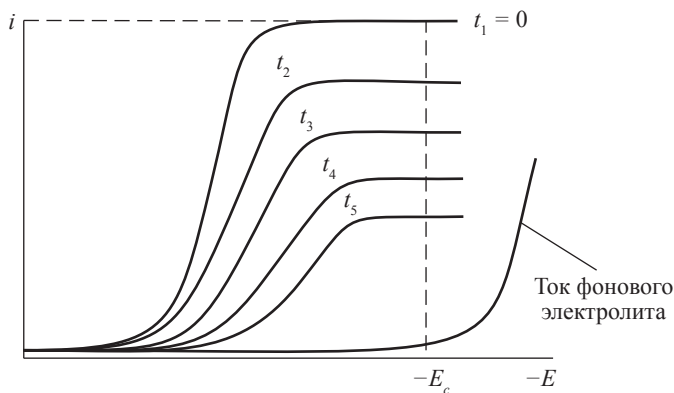
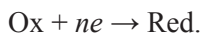


Рис. 17. Кривые ток — потенциал раствора вещества Ох, подвергаемого электролизу различной продолжительности

Рассмотрим электролиз вещества Ох с начальной концентрацией c_0 при потенциале предельного тока E_c , протекающий по схеме



В условиях потенциостатической кулонометрии при интенсивном перемешивании ток электролиза (i) в любой момент времени определяется выражением

$$i = nFDA \frac{c}{\delta}, \quad (3.1)$$

где D — коэффициент диффузии Ох, $\text{см}^2/\text{с}$; c — концентрация Ох, моль/л; δ — толщина диффузионного слоя, см; A — площадь электрода, см^2 .

Величина i связана со скоростью превращения вещества Ох, dN/dt , при 100 %-ном выходе по току выражением

$$i = -nF[dN/dt], \quad (3.2)$$

где N — число молей вещества Ох в растворе.

Если допустить, что концентрация Ox в любой точке раствора одна и та же (например, за счет перемешивания), то в любой момент времени

$$c = N/V, \quad (3.3)$$

где V — объем раствора.

Объединяя оба соотношения, получим

$$i = -nFV[dc/dt]. \quad (3.4)$$

С учетом выражений (3.1) и (3.4)

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{DAc}{V\delta}.$$

Это уравнение можно проинтегрировать и записать в виде

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{DA}{V\delta}t\right), \quad (3.5)$$

с начальным условием $c = c_0$ при $t = 0$.

Используя выражение (3.5), получим зависимость тока от времени электролиза:

$$i = i_0 \exp(-Kt), \quad (3.6)$$

где i_0 — ток в начальный момент электролиза; $K = DA/V\delta$.

Таким образом, зависимость между током электролиза и временем подчиняется уравнению первого порядка. При этом константа K зависит от коэффициента диффузии электроактивного вещества, площади электрода, объема раствора и толщины диффузионного слоя. По мере электролиза концентрация электроактивного вещества и соответствующий ей ток уменьшаются по экспоненте до уровня остаточного тока. На рис. 18 приведены зависимости i от времени электролиза в безразмерных координатах.

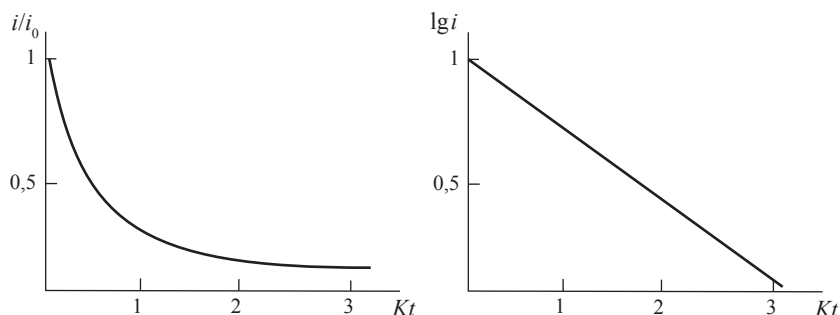


Рис. 18. Зависимости тока от времени электролиза
(в безразмерных координатах)

Теоретически окончание электролиза ($c = 0$, $i = 0$) может быть достигнуто только через бесконечное время. В этом случае количество электричества можно рассчитать по формуле

$$Q_0 = \int_0^{\infty} i dt.$$

С помощью выражения (3.6) можно оценить также степень завершенности электролиза. Для этого преобразуем его в соотношение

$$\lg[i/i_0] = \lg[c/c_0] = -Kt/2,303.$$

При степени завершенности электролиза 99 % отношение $c/c_0 = 10^{-2}$, $t = 4,606 K$; для 99,9 %-ной завершенности $t = 6,909 K$. Если эффективность перемешивания высокая, то для завершения электролиза на 99,9 % требуется ~ 12 мин. Такой расчет применяется для грубых оценок, потому что фактически зависимость между током и временем не следует в точности уравнению первого порядка ввиду наличия фоновых токов, эффектов заряжения и непостоянства условий переноса вещества к электроду. Для повышения эффективности электролиза следует подбирать такие условия, при которых площадь электрода A имеет максимально возможные размеры, а раствор хорошо перемешивается.

Из уравнения следует, что скорость электролиза не зависит от начальной концентрации c_0 и электролиз разбавленных растворов вещества Ох до степени завершенности 99,9 % при одних и тех же значениях A , V и K потребует таких же затрат времени, что и электролиз более концентрированных растворов. На рис. 19 приведена зависимость количества электричества от времени электролиза по мере его завершения. Практически электролиз заканчивают, когда ток снижается до величины 0,001 от первоначального значения. В этом случае погрешность определения не превышает 0,1 %.

Избирательность определения зависит от выбора потенциала электрода, при котором протекает электрохимическая реакция в присутствии мешающих веществ. Ее можно повысить, поддерживая потенциал электрода с высокой точностью. Оптимальные условия проведения электролиза определяют из кривых ток — потенциал. Для создания возможно большего тока потенциал электрода E_c выбирают таким, чтобы он соответствовал области предельного диффузионного тока.

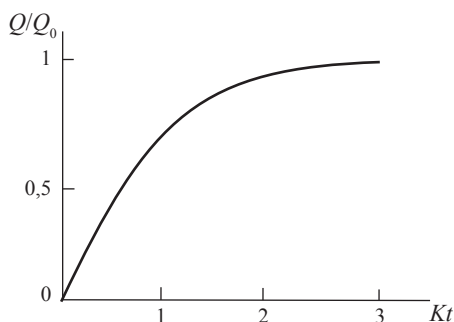


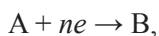
Рис. 19. Зависимость количества электричества от времени электролиза (в безразмерных координатах)

Концентрация вещества, установленная с помощью потенциостатической кулонометрии, ближе к его истинной концентрации в растворе, чем в случае кулонометрии при постоянной силе тока.

Это объясняется тем, что в условиях потенциостатической кулонометрии потенциал электрода можно поддерживать таким,

чтобы побочные реакции не протекали. В кулонометрии при постоянной силе тока этого трудно достигнуть.

При косвенной потенциостатической кулонометрии на электроде подвергается превращению введенное в избытке вспомогательное вещество, из которого генерируется титрант. Последний количественно реагирует с определяемым компонентом, который может быть электрохимически неактивным при данном потенциале. Например, если вспомогательное соединение А восстанавливается на электроде с образованием титранта В, который далее вступает в реакцию с определяемым компонентом Х, т. е.



то электролиз будет проводиться до тех пор, пока Х полностью не израсходуется. Однако косвенная кулонометрия с генерированием титранта на практике применяется в основном в гальваностатическом варианте.

Гальваностатическая кулонометрия

В данном методе контролируется сила тока, протекающего через ячейку, которая почти всегда поддерживается постоянной. Измерить силу тока, время его прохождения и, следовательно, определить количество прошедшего электричества с достаточной степенью точности несложно. Поэтому данный метод широко применяется в аналитической практике уже в течение длительного времени.

Так же как и в потенциостатической кулонометрии, ход электролиза при контролируемой силе тока (i_c) можно проиллюстрировать с помощью серии кривых ток — потенциал (рис. 20). Поскольку в начале электролиза ток i_c меньше, чем предельный диффузионный ток для соответствующей концентрации электроактивного вещества, то электродная реакция протекает со 100 %-ным выходом по току. По мере электролиза объемная концентрация Ох уменьшается вместе с i_{np} . В случае, когда

$$c = i_c / nFKV,$$

величина $i_c = i_{\text{пр}}$ (рис. 20, кривая 5). В ходе дальнейшего электролиза $i_{\text{пр}}$ становится меньше i_c , и потенциал электрода сдвигается к более отрицательным значениям (рис. 21, а), при которых может протекать другая электрохимическая реакция. Ток этой реакции будет равен i_c . В этом случае выход по току станет меньше 100 %. Поэтому электролиз прекращают, когда наблюдается скачок потенциала. По перегибу кривой зависимости $E = f(t)$ можно найти время завершения электрохимической реакции.

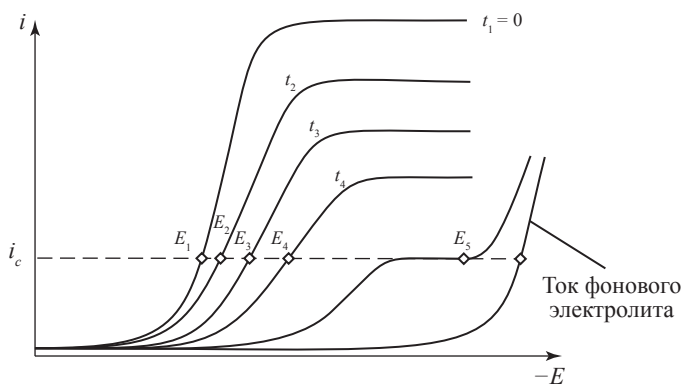


Рис. 20. Изменение кривых ток — потенциал в зависимости от времени электролиза при контролируемой силе тока

Очевидно, что кулонометрия при контролируемой силе тока имеет меньшую селективность, чем кулонометрия при контролируемом потенциале, поскольку в определенный момент времени ($i_{\text{пр}} < i_c$) может пойти реакция с участием мешающего вещества, фонового электролита или растворителя. При этом скорость электролиза, по существу, будет равна скорости превращения вещества Ох при контролируемом потенциале, но с заметно меньшим выходом по току, который начинает уменьшаться по экспоненциальному закону (рис. 21, б).

Величину тока в гальваностатической кулонометрии поддерживают постоянной с точностью до $\pm 0,1\%$. Измеряют продолжительность электролиза и рассчитывают количество электричества, прошедшее через ячейку: $Q = i_c \cdot t$.

Метод позволяет определять очень малые количества вещества с большой точностью. При токе электролиза 10 А возможно определение 10^{-11} моль/л вещества, что эквивалентно приблизительно 10^{-9} г. Однако правильность определений ограничена отклонением значений выхода по току от 100 % при $i_{\text{пр}} < i_c$. Добиться 100 %-ного выделения какого-либо вещества очень трудно, так как на электроде должно окисляться или восстанавливаться только одно это вещество.

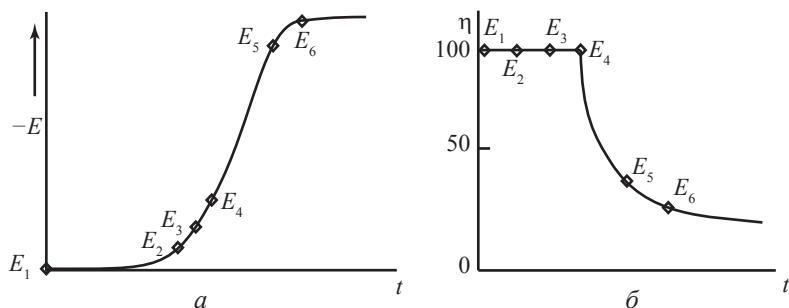


Рис. 21. Изменение потенциала (а) и выхода по току (б) в зависимости от времени в условиях электролиза при контролируемом токе

Косвенная кулонометрия

В методе косвенной кулонометрии (кулонометрического титрования) определяемое вещество не принимает участие в электрохимической реакции, протекающей непосредственно на электроде. В ходе реакции на электроде генерируется промежуточный реагент (титрант), стехиометрически реагирующий с определяемым веществом. Реакции промежуточного реагента с определяемым веществом обычно относятся к типу редокс-реакций, однако это могут быть и кислотно-основные взаимодействия.

Основные требования к кулонометрическому титрованию сводятся к обеспечению 100 %-ного выхода по току при электрогенерации титранта и необходимости быстрого и количественного протекания химической реакции с определяемым компонентом. Кулонометрическое титрование можно использовать для определения концентраций тех веществ, которые являются электрохимически неактивными в условиях электролиза, но количественно вступают в химическую реакцию с окислителями или восстановителями в растворе. В этом способе не требуются стандартные растворы, а титрантом фактически является электрон. При этом возможно определение широкого круга веществ в большом диапазоне концентраций. Методы кулонометрии, в которых генерируется титрант, имеют гораздо большее распространение по сравнению с прямой кулонометрией, и не только из-за разнообразия определяемых соединений. Кулонометрическое титрование требует сравнительно небольшого времени, поскольку концентрация вспомогательного реагента может значительно превышать концентрацию определяемого компонента. Поэтому диффузия к электроду не ограничивает силу тока кулонометрической генерации. Титрант, образующийся на электроде, диффундирует в объем раствора, где и взаимодействует с определяемым веществом.

Вспомогательный реагент в кулонометрическом титровании служит своего рода буфером, препятствующим смещению электродного потенциала до значений, когда возможны другие электрохимические процессы, иначе это привело бы к перерасходу количества электричества. Поскольку генерацию титранта, как правило, осуществляют при постоянной силе тока, задача определения количества электричества сводится к измерению времени, в течение которого достигается конечная точка титрования. Эта величина, в свою очередь, непосредственно связана с количеством генерируемого титранта через стехиометрию электродной реакции. При этом количество определяемого вещества связано с количеством генерируемого титранта через стехиометрию соответствующей химической реакции.

Генерацию титранта можно проводить непосредственно в исследуемом растворе или вне его. При внутренней генерации титрант получают в том же растворе, который содержит определяемое вещество. Внешнюю генерацию кулонометрического титранта применяют редко из-за неудобств, связанных с необходимостью смешивания раствора, подвергнутого электролизу, с раствором, содержащим определяемое вещество. Этот способ уступает по точности внутренней генерации, поскольку перенос титранта необходимо проводить количественно, т. е. без потерь. Однако в тех случаях, когда условия протекания электрохимической и химической реакций различаются, применяют внешнюю генерацию титранта.

Электрогенерация кулонометрических титрантов позволяет использовать неустойчивые реагенты, имеющие высокую реакционную способность. Это исключает необходимость их приготовления заранее, а также позволяет контролировать их концентрацию в растворе и проводить стандартизацию, что в итоге повышает точность определений.

Для устранения побочных реакций следует применять фоновые электролиты и растворители, свободные от электроактивных примесей, а также создавать инертную атмосферу в ходе электролиза.

Источниками ошибок в кулонометрическом титровании могут быть изменение силы тока в ходе электролиза, отклонение процесса от 100 %-ного выхода по току, ошибки в измерении силы тока и времени электролиза, индикаторная ошибка, обусловленная несовпадением точки эквивалентности и конечной точки титрования.

Наибольшее распространение в кулонометрическом титровании получили амперометрические и потенциометрические способы индикации конечной точки титрования, в том числе с ионоселективными электродами и с двумя поляризованными электродами. Наряду с ними применяются также оптические способы установления конечной точки кулонометрического титрования (фотометрия и спектрофотометрия), в основе которых лежит

зависимость оптической плотности раствора от времени генерации титранта либо от количества затраченного электричества.

Потенциометрия

Прямая потенциометрия

Методы прямой потенциометрии (ионометрии) основаны на применении уравнения Нернста для определения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС электрохимической цепи или потенциалу соответствующего электрода. Достаточно широкое распространение среди методов ионометрии получил метод рН-метрии, в частности с использованием стеклянного электрода.

Метод достаточно прост и экспрессен. Это единственный метод прямого определения активности ионов в растворе, что является как его достоинством, так и недостатком. В случаях, когда искомой величиной является концентрация, в калибровочные и анализируемые растворы вводят индифферентный электролит. Таким образом, коэффициент активности практически не изменяется и калибровка, и анализ проводятся в единицах концентрации.

Метод градуировочного графика

Метод градуировочного графика состоит в измерении потенциала ионоселективного (рабочего) электрода относительно электрода сравнения и включает в себя процедуру градуировки ионоселективного электрода, измерение потенциала ионоселективного электрода в анализируемом растворе и определение содержания иона по градуировочному графику (рис. 22). Градуировка рабочего электрода заключается в измерении потенциала электрода в стандартных растворах с известным содержанием определяемого компонента. По результатам измерений строится график $E = f(pX)$:

$$pX = \lg a_i.$$

В соответствии с уравнением Нернста

$$E = B - S \cdot pX,$$

где E — разность потенциалов между ионоселективным электродом и электродом сравнения, B — константа; S — наклон электродной функции.

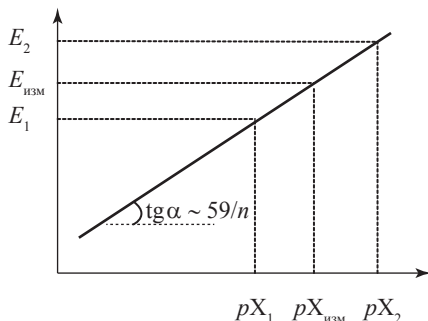


Рис. 22. Градуировочный график зависимости потенциала электрода от концентрации раствора

Данная закономерность носит название электродной функции. В указанных единицах градуировочный график имеет вид прямой, наклон которой приближается к 59 мВ для однозарядных ионов, к 29 мВ — для двузарядных и т. д.

Для осуществления измерений по методу градуировочного графика необходимо соблюдать постоянство условий проведения градуировки электрода и измерений в анализируемом растворе (температуры, ионной силы и т. д.).

Метод стандартных добавок

В данном методе концентрацию определяемого вещества находят путем добавления в исследуемый раствор стандартного раствора, содержащего анализируемый компонент. При этом измеряют потенциал индикаторного электрода в анализируемом растворе (E_1), затем регистрируют изменение потенциала как

функции добавленного количества вещества (E_2). Концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$c_X = c_{CT} \frac{V_{CT}}{V_X + V_{CT}} \left(10^{-\frac{(E_2 - E_1)}{S}} - \frac{V_X}{V_X + V_{CT}} \right)^{-1},$$

где c_X — концентрация анализируемого раствора; c_{CT} — концентрация стандартного раствора; V_X — объем анализируемого раствора; V_{CT} — объем стандартного раствора.

Существуют различные приемы, минимизирующие погрешность определений, например, введение в раствор нескольких добавок, расчет нескольких c_X и усреднение полученного результата. Для обработки результатов анализа, полученных методом многократных добавок, более удобен графический метод Грана (рис. 23).

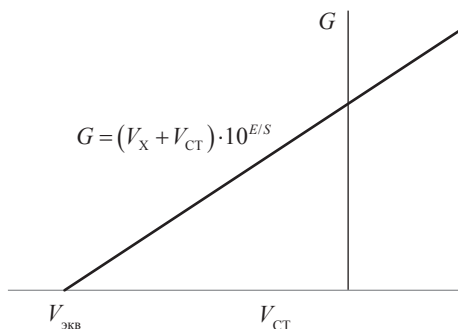


Рис. 23. Графический вариант метода Грана при определении ионов методом многократных добавок

Суммарная концентрация определяемого иона в растворе (c) после введения добавки равна:

$$c = \frac{c_{CT} V_{CT}}{V_X + V_{CT}} + \frac{c_X V_X}{V_X + V_{CT}} = \frac{c_X V_X + c_{CT} V_{CT}}{V_X + V_{CT}}.$$

Потенциал индикаторного электрода равен:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{c_X V_X + c_{CT} V_{CT}}{V_X + V_{CT}}.$$

Необходимо произвести замену:

$$E^0 = \frac{2,303RT}{nF} \lg K_0,$$

$$\frac{2,303RT}{nF} = S.$$

Тогда потенциал электрода равен:

$$E = S \cdot \lg K_0 \frac{c_X V_X + c_{CT} V_{CT}}{V_X + V_{CT}}.$$

Откуда путем преобразований получаем:

$$K_0 (c_X V_X + c_{CT} V_{CT}) = (V_X + V_{CT}) \cdot 10^{E/S}.$$

Функцией Грана является правая часть равенства:

$$G = (V_X + V_{CT}) \cdot 10^{E/S}.$$

После введения каждой добавки измеряют значение потенциала индикаторного электрода, рассчитывают функцию Грана и строят график зависимости $G = f(V_{CT})$. Эта зависимость имеет вид прямой линии.

Экстраполяцией графика до пересечения с осью абсцисс находят $V_{\text{экр}}$, затем определяют содержание анализируемого компонента:

$$c_X = \frac{c_{CT} V_{\text{экр}}}{V_X}.$$

Данные уравнения справедливы при условии, что при введении в раствор добавок ионная сила меняется незначительно,

т. е. коэффициент активности определяемого иона можно считать постоянным. Если наклон электродной функции S имеет не нернстовское значение, то его следует заменить на экспериментально определенную величину.

Также по методу Грана можно найти содержание определяемого компонента расчетным методом, представив функцию Грана в виде линейной функции $G = aV_{\text{ст}} + b$. Значение коэффициентов в уравнении находят по методу наименьших квадратов и рассчитывают $V_{\text{экв}} = -b/a$.

Потенциометрическое титрование

В потенциометрическом титровании конечная точка титрования (КТТ) определяется из зависимости потенциала индикаторного электрода от объема добавленного титранта. По сравнению с прямыми потенциометрическими измерениями данные потенциометрического титрования более точно характеризуют концентрацию определяемого вещества, поскольку не зависят от его активности. В методах потенциометрического титрования к электродам предъявляются менее жесткие требования. Также метод потенциометрического титрования позволяет находить концентрацию анализируемого компонента даже в присутствии мешающих ионов, если титрант селективно взаимодействует с определяемым веществом.

Для потенциометрической индикации точки эквивалентности необходимо, чтобы в области КТТ потенциал индикаторного электрода изменялся скачкообразно. Различают три основных способа потенциометрического титрования — S -, T - и R -титрование (рис. 24). При проведении S -титрования применяют электрод, чувствительный к определяемому компоненту. При этом происходит скачкообразное изменение потенциала индикаторного электрода. В точке эквивалентности активность ионов определяется константой равновесия соответствующей реакции (константой диссоциации, константой нестойкости комплексного соединения, произведением растворимости осадка и т. д.).

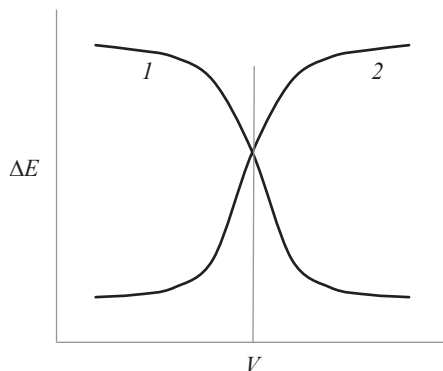


Рис. 24. Кривые потенциометрического титрования:

1 — *S*-титрование; 2 — *T*-титрование

В варианте *T*-титрования применяется индикаторный электрод, чувствительный к концентрации титранта. До точки эквивалентности титрант расходуется на связывание определяемых частиц, появление избытка титранта приводит к резкому увеличению его активности в растворе и изменению регистрируемого потенциала.

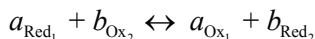
Метод *R*-титрования основан на использовании электрода, чувствительного к индикаторному иону. При этом индикаторный ион должен находиться в равновесии и с определяемым веществом, и с титрантом, а также может образовывать комплексы или малорастворимые соединения с этими двумя веществами.

Как и в классической титриметрии, в потенциометрическом титровании применяется четыре типа реакций: протолитические, окислительно-восстановительные, осаждения и комплексообразования. К ним предъявляются те же требования, что и в классической титриметрии: строгая стехиометричность, достаточная скорость, однозначность, отсутствие побочных процессов и т. д.

Потенциометрическое титрование с неполяризованными электродами. При потенциометрическом титровании с использованием неполяризованных электродов измеряют равновесный потенциал электрода, находящегося в титруемом растворе.

По уравнению Нернста можно рассчитать значение активности (концентрации) потенциалопределяющего иона в любой точке кривой титрования. При соблюдении определенных условий возможно титрование до теоретически рассчитанного значения потенциала электрода в точке эквивалентности.

Для реакции



до точки эквивалентности после каждого добавления титранта Ox_2 потенциал электрода определяется выражением

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}.$$

После достижения точки эквивалентности потенциал будет определяться как

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}.$$

Вблизи точки эквивалентности наблюдается скачок потенциала, величина которого зависит от E_1 и E_2 . Таким образом, потенциал в точке эквивалентности определяется как

$$E_{\text{эkv}} = \frac{aE_1^0 + bE_2^0}{a + b}.$$

Вследствие скачкообразного изменения в точке эквивалентности потенциал КТТ может быть не равным $E_{\text{эkv}}$, но он должен попадать в область резкого изменения на кривой потенциометрического титрования. Титрование считается законченным, когда вещество Red_1 оттитровано на 99,9 % (основное положение титрования). Если принять начальную активность титруемого вещества равной единице, то до точки эквивалентности потенциал будет равен:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{aF} \ln \frac{0,999}{0,001} = E_1^0 + \frac{RT}{aF} \ln 10^3.$$

За точкой эквивалентности при появлении такого же избытка титранта потенциал электрода приобретет следующее значение:

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{bF} \ln \frac{0,001}{1} = E_2^0 + \frac{RT}{bF} \ln 10^3.$$

Скачок потенциала между этими двумя моментами титрования равен:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{3(a+b)}{a \cdot b} \cdot \frac{RT}{F}.$$

Таким образом, скачок потенциала в точке эквивалентности определяется разностью стандартных потенциалов соответствующих полуреакций.

Следует отметить, что в окислительно-восстановительных и кислотно-основных реакциях индикаторные электроды являются универсальными. В осадительном и комплексонометрическом титровании применяются более селективные индикаторные электроды.

Кривые кислотно-основного потенциометрического титрования являются отображением изменения рН раствора, поэтому в качестве индикаторных применяются рН-чувствительные электроды, потенциал которых зависит от концентрации ионов водорода. Наибольшее распространение получил стеклянный электрод для использования в потенциометрическом кислотно-основном титровании.

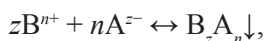
Форма кривой и положение точки эквивалентности зависят от силы кислоты или основания. В точке эквивалентности раствор содержит только нейтральные частицы, поэтому рН раствора в точке эквивалентности близок к 7. Анализ смесей кислот (оснований) или многоосновных кислот (оснований) возможен лишь в тех условиях, когда константы диссоциации титруемых компонентов отличаются друг от друга по меньшей мере на четыре порядка.

За ходом потенциометрического титрования, в котором потенциалоопределяющей является окислительно-восстановительная

реакция, следят с помощью электродов, изготовленных из инертных материалов. Наибольшее распространение получил платиновый электрод. При построении кривых окислительно-восстановительного потенциометрического титрования используют закономерности, описанные в начале данной главы. При титровании многокомпонентных систем необходимо, чтобы разница в стандартных окислительно-восстановительных потенциалах отличалась не менее чем на 0,35 В. Также при проведении данного вида титрования необходимо учитывать смешанный потенциал, который возникает в растворе при одновременном присутствии двух или более окислительно-восстановительных систем.

При титровании по методу осаждения применяют электроды, реагирующие на изменение активности (концентрации) катионов или анионов, образующих малорастворимые соединения. В ходе титрования происходит изменение потенциала индикаторного электрода. Используемые электроды могут являться электродами первого, второго рода, ионоселективными и др.

Например, если при титровании катиона B^{n+} анионом A^{z-}



то до точки эквивалентности потенциал индикаторного электрода определяется как

$$E_1 = E_{B^{n+}/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[B^{n+}].$$

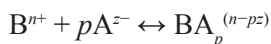
В данном случае индикаторный электрод обратим по отношению к катионам B^{n+} и является электродом первого рода. После точки эквивалентности в растворе присутствует труднорастворимая соль, т. е. электрод является электродом второго рода по отношению к аниону этой соли. Таким образом, потенциал может быть выражен как

$$E_2 = E_{B^{n+}/B}^0 + \frac{0,059}{nz} \lg \Pi g_{B_zA_n} - \frac{0,059}{z} \lg[A^{z-}].$$

Скачок титрования зависит от растворимости осадка и начальной концентрации ионов в исследуемом растворе. Избирательно определение ионов возможно, если растворимости осадков существенно отличаются.

Для обнаружения конечной точки титрования в реакциях, приводящих к образованию комплексных соединений, применяют электроды, чувствительные к активности конкретных ионов, часто ионоселективные.

Для реакции



потенциал индикаторного электрода до точки эквивалентности определяется как

$$E_1 = E_{B^{n+}/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[B^{n+}].$$

После точки эквивалентности

$$E_2 = E_{BA_p/B, A^{z-}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[BA^{(n-pz)}]}{[A^{z-}]^p},$$

где

$$E_{BA_p/B, A^{z-}}^0 = E_{B^{n+}/B}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \beta.$$

Таким образом, до точки эквивалентности индикаторный электрод функционирует как электрод первого рода, а после нее — как электрод второго рода. Чем больше константа устойчивости комплекса, тем больше отличаются между собой стандартные потенциалы и тем больше скачок потенциала в конечной точке титрования. Многие ионы металлов определяют потенциометрически с помощью комплексометрического титрования. В качестве титранта применяют раствор ЭДТА.

Способы определения конечной точки потенциометрического титрования. Простейшая обработка экспериментальных данных заключается в построении зависимости некоторой функции потенциала индикаторного электрода F от объема добавленного титранта. Эта зависимость может быть представлена в интегральной ($E - V$) или дифференциальной ($dE/dV - V$, $d^2E/dV^2 - V$) форме. Точку эквивалентности находят экстраполяцией на ось абсцисс точки максимального изменения потенциала, точки экстремума его первой производной по объему или точки, в которой меняется знак второй производной по объему (рис. 25).

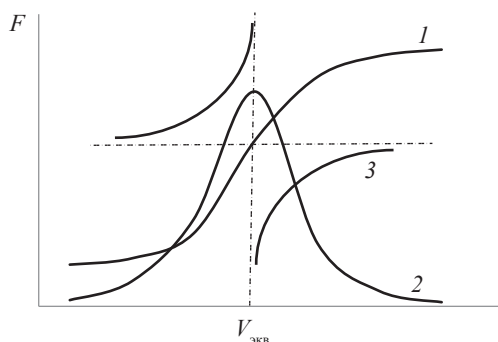


Рис. 25. Интегральные и дифференциальные кривые потенциометрического титрования:

1 — $F = E$; 2 — $F = dE/dV$; 3 — $F = d^2E/dV^2$

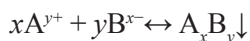
Графические методы позволяют получить точное значение эквивалентного объема только для симметричных кривых титрования, когда титрант и определяемый ион взаимодействуют в соотношении 1 : 1, а отклик индикаторного электрода к этим ионам характеризуется одинаковой крутизной наклона электродной функции. В иных случаях точка максимального наклона кривой потенциометрического титрования достаточно часто не соответствует точке эквивалентности.

Линеаризация кривых титрования дает возможность снизить ошибку определения. Это вызвано тем, что эквивалентный

объем находят по экспериментальным данным, полученным до точки эквивалентности или после нее, что позволяет не учитывать несимметричность кривых титрования. Наиболее часто применяют метод Грана. Описание кривых титрования по этому методу основывается на двух предположениях:

- концентрация ионов, к которым обратим электрод, может быть выражена через объем титранта;
- потенциал индикаторного электрода может быть представлен в виде функции концентрации определяемых ионов.

Для реакции титрования раствора иона A^{y+} раствором иона B^{x-} с образованием труднорастворимого соединения



до точки эквивалентности концентрация иона A^{y+} будет изменяться в соответствии с выражением

$$[A^{y+}] = c_A \cdot \frac{V_0}{V_0 + V} - \frac{x}{y} \cdot c_B \cdot \frac{V}{V_0 + V},$$

где c_A — концентрация раствора иона A^{y+} ; c_B — концентрация раствора иона B^{x-} ; V_0 — объем раствора титруемого иона; V — объем раствора титранта в любой точке титрования.

Учитывая, что $x c_A V_0 = y c_B V_{\text{экр}}$, получим

$$[A^{y+}] = \frac{x}{y} \cdot \frac{c_B}{V_0 + V} \cdot (V_{\text{экр}} - V).$$

Если потенциал индикаторного электрода до точки эквивалентности

$$E = E^0 + \frac{0,059}{y} \lg [A^{y+}],$$

то в любой момент титрования

$$K_1 \cdot \frac{x}{y} \cdot c_B \cdot (V_{\text{экр}} - V) = (V_0 + V) \cdot 10^{E/S},$$

где K_1 — константа; S — предлогарифмический множитель в уравнении Нернста.

Правая часть выражения является функцией Грана, для практического использования ее часто записывают в следующей форме:

$$G = (V_0 + V) \cdot 10^{(E+k)/S}.$$

Вместо значения k подставляют произвольное постоянное значение, при котором значения функции Грана удобны для интерпретации. Зависимость функции Грана от объема добавленного титранта приведена на рис. 26. Эквивалентный объем находится как точка пересечения графика с осью V .

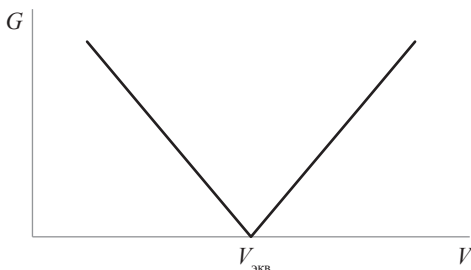


Рис. 26. Зависимость функции Грана от объема титранта

После точки эквивалентности функция Грана может быть выражена как

$$G = (V_0 + V) \cdot 10^{-xE/S}.$$

Для рН-метрического титрования одноосновной кислоты раствором сильного основания до точки эквивалентности функция Грана имеет вид

$$G = (V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}},$$

после точки эквивалентности:

$$G = (V_0 + V) \cdot 10^{\text{pH}}.$$

В случае окислительно-восстановительного титрования



а эквивалентный объем определяется из пересечения графиков функций

$$G = V \cdot 10^{bE/S},$$

$$G = V \cdot 10^{aE/S}.$$

Также существуют и другие методы определения конечной точки титрования: линейаризация кривых титрования, титрование до потенциала точки эквивалентности, использование концентрационного элемента, использование биметаллической пары электродов.

Потенциометрическое титрование с поляризованными электродами. В потенциометрическом титровании с использованием одного или двух электродов для определения конечной точки титрования используется изменение потенциала электрода, поляризованного током малой величины. Потенциал поляризованного электрода отличается от равновесного потенциала, измеряемого при нулевом токе. Если определяющая потенциал окислительно-восстановительная система является необратимой, то определение конечной точки титрования возможно только с применением поляризованных электродов. К таким системам относятся, например, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. В данном типе титрования также можно использовать четыре типа реакций: окислительно-восстановительные, нейтрализации, осаждения, комплексообразования. Преимуществом данного метода является достаточно быстрое установление потенциала, связанное с наложением на него тока.

В методе потенциометрического титрования с одним поляризованным электродом через индикаторный электрод пропускают ток малой величины i_c с помощью внешнего

источника тока. При этом на поверхности раздела металл — раствор устанавливается разность потенциалов, величина которой зависит от величины тока поляризации. Данная взаимосвязь приведена на рис. 27.

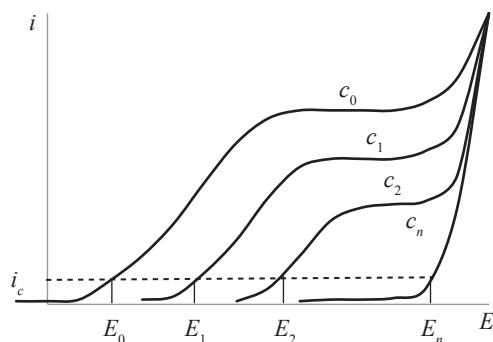


Рис. 27. Поляризационные кривые потенциометрического титрования при постоянном токе с одним поляризованным электродом

Представленные кривые отражают изменение концентрации анализируемого компонента в процессе титрования (c_0 , c_1 , c_2 , ... c_n). По мере добавления титранта фиксируют значение потенциала индикаторного электрода (E_0 , E_1 , E_2 , ... E_n). При приближении к точке эквивалентности величина тока окисления/восстановления титруемого вещества приближается к значению i_c , а потенциал индикаторного электрода скачкообразно переходит к E_n . В этом случае концентрация определяемого компонента недостаточна для протекания через раствор тока i_c и поэтому должна начаться другая электрохимическая реакция (выделение водорода, разряд ионов фона и т. д.). Дальнейшее добавление титранта не приводит к изменению потенциала индикаторного электрода. Кривая титрования данным способом приведена на рис. 28.

Скачок потенциала не идентичен точке эквивалентности, так как в данный момент в растворе еще находится неоттитрованное вещество в концентрации, при которой ток меньше или равен i_c . Таким образом подбирается значение систематической

ошибки: при ошибке титрования 1 % необходимо, чтобы i_c был равен 1/100 величины тока перед началом титрования; при ошибке 0,1 % — соответственно 1/1000 и т. д. Величина тока i_c должна быть достаточно малой, обычно эта величина имеет порядок 10^{-6} А.

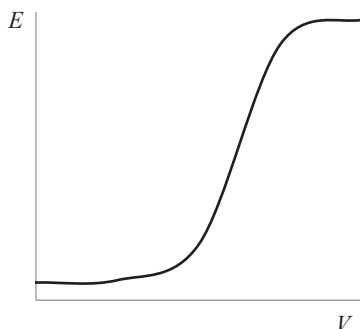


Рис. 28. Кривая потенциометрического титрования при постоянном токе с одним поляризованным электродом

Потенциометрическое титрование с двумя поляризованными электродами во многом аналогично рассмотренному выше, только вместо электрода сравнения используют второй поляризованный электрод. В этом случае электрохимические реакции протекают на обоих электродах, поэтому на основе катодно-анодных кривых ток — потенциал можно судить о ходе кривой титрования.

Например, рассмотрим случай, когда титруемая система является обратимой (Ox_1/Red_1), а титрант — электрохимически неактивным:



Перед началом титрования в растворе находится только восстановленная форма титруемого вещества Red_1 , поэтому единственной возможной катодной реакцией в водном растворе, вызываемой током i_c , является восстановление H_3O^+ . На аноде происходит окисление Red_1 (рис. 29, а).

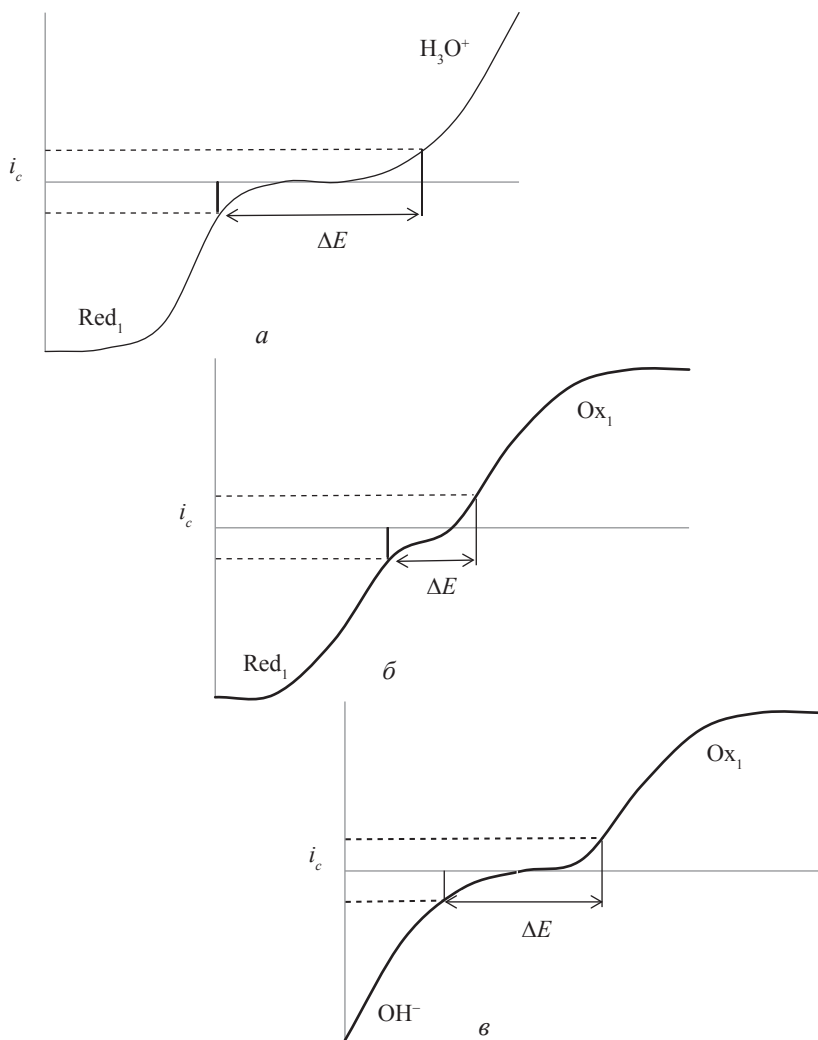


Рис. 29. Поляризационные кривые при титровании обратимой окислительно-восстановительной системы электрохимически необратимым титрантом:

a — до начала титрования; *б* — до точки эквивалентности;
в — после точки эквивалентности

После добавления титранта в растворе находятся оба компонента окислительно-восстановительной системы: Ox_1 , восстанавливающийся на катоде, и Red_1 , окисляющийся на аноде (рис. 29, б). При дальнейшем добавлении титранта концентрация Red_1 уменьшается и анодный ток достигает величины i_c , при этом происходит изменение ΔE до значения, соответствующего потенциалу выделения кислорода (рис. 29, в), и наблюдается скачок потенциала на кривой титрования (рис. 30).

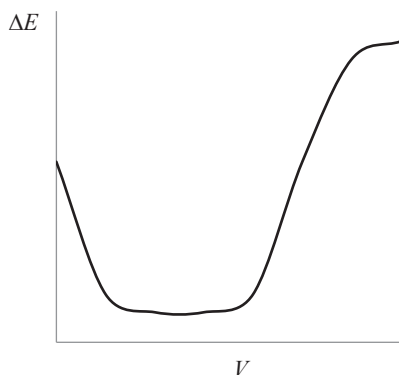


Рис. 30. Кривая титрования обратимой окислительно-восстановительной системы электрохимически необратимым титрантом

Аналогичным образом возможны и другие варианты титрования, например, титрование необратимой окислительно-восстановительной системы электрохимически обратимым титрантом. В данном случае систематическая ошибка титрования также связана с тем, что скачок потенциала происходит раньше, чем анодный ток достигнет нулевого значения. Эта погрешность также корректируется выбором тока поляризации. Кроме того, вследствие отсутствия электрода сравнения данный метод пригоден для титрования в неводных средах.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Брайнина Х. З.* Инверсионные электроаналитические методы / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман, В. В. Слепушкин. М. : Химия, 1988.
- Будников Г. К.* Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине / Г. К. Будников, Г. А. Евтюгин, М. Р. Вяселев. М. : Мир, Бином, 2009.
- Будников Г. К.* Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, Г. А. Евтюгин, В. Н. Майстренко. М. : Мир, Бином, 2003.
- Дамаскин Б. Б.* Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. М. : Химия, 2001.
- Основы аналитической химии. Т. 2 / под ред. Ю. А. Золотова. М. : Высш. шк., 2004.
- Отто М.* Современные методы аналитической химии / М. Отто. М. : Техносфера, 2003. Т. 1.
- Сонгина О. А.* Амперометрическое титрование / О. А. Сонгина, В. А. Захаров. М. : Химия, 1979.
- Харитонов Ю. Я.* Аналитическая химия / Ю. Я. Харитонов. М. : Высш. шк., 2003. Т. 2.
- Хенце Г.* Полярография и вольтамперометрия: теоретические основы и аналитическая практика / Г. Хенце. М. : Мир, Бином, 2008.
- Электроаналитические методы / под ред. Ф. Шольца. М. : Мир, Бином, 2009.

Учебное издание

Козицина Алиса Николаевна
Иванова Алла Владимировна
Глазырина Юлия Александровна
Герасимова Елена Леонидовна
Свалова Татьяна Сергеевна
Малышева Наталья Николаевна
Охохонин Андрей Викторович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Н. В. Чапаева*
Корректор *Н. В. Чапаева*
Компьютерная верстка *Н. Ю. Михайлов*

План выпуска 2017 г. Подписано в печать 01.09.2017.
Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 6,6. Усл. печ. л. 7,4. Тираж 50 экз. Заказ № 202.

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург-83, ул. Тургенева, 4

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620000, Екатеринбург-83, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 350-56-64, 358-93-22
Факс: +7 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru
<http://print.urfu.ru>

